

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 980 729 A1

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:  
23.02.2000 Bulletin 2000/08

(51) Int Cl.7: B22D 13/02, B23H 9/00,  
C10G 9/20

(21) Application number: 99306181.1

= DE 699 00 043 T2

(22) Date of filing: 03.08.1999

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Designated Extension States:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priority: 20.08.1998 GB 9818158

(71) Applicant: DONCASTERS plc  
Melbourne, Derbyshire DE73 1FE (GB)

(72) Inventors:

- Jones, John  
Bishop Auckland, Co Durham DL14 7ST (GB)

- Barker, Terry K.  
Richmond, North Yorkshire DL10 6DB (GB)
- Yardley, Michael J.  
Seaton, Devon EX12 2HQ (GB)

(74) Representative: Lunt, Mark George Francis et al  
Dibb Lupton Alsop  
Fountain Precinct  
Balm Green  
Sheffield S1 1RZ (GB)

### (54) Centrifugally cast tubes, method and apparatus of making same

(57) A profiled tube (50b) comprising a high carbon content alloy (greater than 0.3%), superalloy or other high creep strength material, has a fluted bore with internal fins (52b) and intervening valleys or troughs (56b). Such a tube is made by centrifugal casting and subsequent electrochemical machining by drawing of an electrode (104) along the tube while at the same time passing electrolyte along the tube and around the electrode and also applying an electrical current between

the tube and electrode, so that material of the tube passes into solution in the electrolyte.

The electrode (104) has the same profile as the end-profile required in the tube (80) but has an inclined working face (124). An electrode rod (92) drives the electrode from one end mounting means (82) to another (84), each of which support the tube (80) and supply/exhaust electrolytic solution. The electrolyte is preferably sodium nitrate, although an acid based system is feasible.

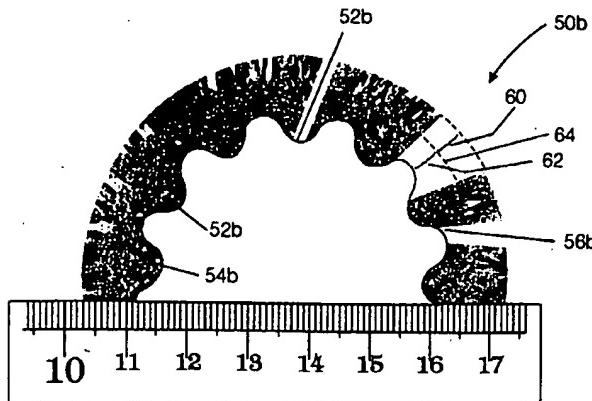


Fig. 3a

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑯ EP 0 980 729 B 1

⑯ DE 699 00 043 T 2

⑯ Int. Cl. 7:  
**B 22 D 13/02**  
B 23 H 9/00  
C 10 G 9/20

⑯ DE 699 00 043 T 2

- ⑯ Deutsches Aktenzeichen: 699 00 043.2  
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 99 306 181.1  
⑯ Europäischer Anmeldetag: 3. 8. 1999  
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 23. 2. 2000  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 3. 1. 2001  
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 9. 8. 2001

⑯ Unionspriorität:  
9818158 20.08.1998 GB

⑯ Patentinhaber:  
Doncasters plc, Melbourne, Derbyshire, GB

⑯ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑯ Benannte Vertragstaaten:  
DE, ES, FR, GB, IT, NL

⑯ Erfinder:  
Jones, John, Bishop Auckland, Co Durham DL14  
7ST, GB; Barker, Terry K., Richmond, North  
Yorkshire DL10 6DB, GB; Yardley, Michael J.,  
Seaton, Devon EX12 2HQ, GB

⑯ Schleudergussrohre, Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen dieser Rohre

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermaßen beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 699 00 043 T 2

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Rohrleitungen und Rohre aus Legierungen und auf Verfahren zur Herstellung solcher 5 Rohre. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Rohre, die für die chemische Verarbeitungsindustrie und insbesondere für die petrochemische Verarbeitungsindustrie bestimmt sind.

Die Welt ist auf petrochemische Anlagen angewiesen, um mit 10 wichtigen Materialien, wie Kunststoffen, Düngemitteln und anderen chemischen Produkten, die Bestandteil des modernen Lebens sind, versorgt werden zu können. Die Forderung nach einer erhöhten Produktionsleistung und einer höheren Effektivität bei verringerten Kosten und verringelter Umweltverschmutzung 15 bedeutet, daß die Weiterentwicklung und der Betrieb der Anlagen ständige Aufmerksamkeit und Verbesserung erfordert.

Zentrale oder Schlüsselbereiche einer Anlage, die von solchen Verbesserungen profitieren können, sind die Hauptbrenn- 20 öfen, zum Beispiel "Dampf-Kracker"-Öfen, welche das Pyrolyse-Spaltverfahren nutzen, um Äthylen herzustellen und die primären "Dampf-Reformier"-Öfen, die Wasserstoff herstellen, möglicherweise für die nachfolgende Umwandlung in Ammoniak, Methanol usw.

25 Diese Prozesse verbrauchen große Mengen von Energie (Brennstoff und Wärme) und setzen auch die Ofenmaterialien, insbesondere die Prozeßrohre, einigen der schädlichsten Umgebungen in der Industrie aus. Daher ist die Auswahl der neuesten Legierungen erwünscht, um die erforderlichen Verbesserungen in der 30 Betriebslebensdauer, im Wirkungsgrad und in der Leistungsfähigkeit zu erreichen.

Die Pyrolyse- und Reformierofen-Technologie ist von einem gemeinsamen Bauelement abhängig, nämlich von der Effektivität

der Ofenrohre. Befeuerete Heizeinrichtungen müssen kontinuierlich bei extrem hohen Temperaturen über längere Zeitperioden arbeiten. Normalerweise arbeitet ein Krackofen im Bereich von 1050-1120 °C mit einer erwarteten Lebensdauer von, zum Beispiel, 5 fünf bis sieben Jahre. Ein Dampf-Reformier-Ofen mit einer erwarteten Lebensdauer von etwa 12 Jahren kann normalerweise mit Rohrtemperaturen im Bereich von 900-1000°C arbeiten. Bei der Auswahl der besten Legierung für die Ofenrohre können mit einer Entscheidung mehrere Effektivitätsgewinne erzielt werden.

10

Die Reihe der Hochtemperatur-Legierungen, die für in der petrochemischen Industrie verwendete befeuerte Heizeinrichtungen erforderlich ist, kann manchmal Verwechslungen hervorrufen, da die Mehrzahl nicht in die internationalen Normen, wie zum Beispiel "ASTM" und "ASME" einbezogen sind. Weiterhin sind diese Legierungen häufig durch ihre Markenbezeichnung bekannt. In Wirklichkeit ist es eine kleine Familie von Legierungen, die derzeitig für befeuerte Rohre von Heizeinrichtungen geeignet sind. Innerhalb dieser Familie werden die Haupteigenschaften 20 durch die Menge der wichtigen vorhandenen Legierungselemente beeinflußt und diese können wie folgt zusammengefaßt werden:

NICKEL: Ergibt eine stabile austenitische Struktur, die sowohl zur Warmfestigkeit als auch zur guten Dehnbarkeit bei- 25 trägt. Nickel ist auch ein Hauptelement, das die Aufkohlung der Legierung und die Korrosionsgeschwindigkeiten bei hoher Temperatur verringert.

CHROM: Garantiert Widerstand gegenüber Hochtemperatur-Auf- 30 kohlung durch die Bildung eines adhäsiven Rohroberflächenfilms, der reich an Chromoxyd ist. Chrom trägt auch zu einer hohen Temperaturfestigkeit durch die Bildung von Karbiden bei.

KOHLENSTOFF: Ist ein austenitischer Stabilisator und das 35 wichtigste Element für die Steuerung der Warmfestigkeit und der Kriechfestigkeit. Kohlenstoff bildet sowohl primäre interdendritische Karbide und scheidet während des Betriebes die

wesentlichen Sekundärkarbide in der Matrix aus, welche die Kriechfestigkeit verringern.

NIOB: Verbessert die Stabilität der Karbide, erhöht die Kriechfestigkeit und verbessert auch die Schweißbarkeit.

SILIZIUM: Wie Chrom trägt Silizium zu der Bildung von Oxydfilmen bei, welche den Aufkohlungswiderstand erhöhen.

10 Es gibt eine Reihe von zur Verfügung stehenden Legierungen, die verschiedene Mengen der vorher genannten Zusatzstoffe enthalten und im Ergebnis dessen unterschiedliche Qualitäten aufweisen. Normalerweise enthalten jedoch solche Legierungen die folgenden Bestandteile in dem angegebenen Verhältnis, wobei der 15 verbleibende Rest Eisen ist.

Element	Gewichtsprozente
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
20 Nickel	20 - 45
Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

25 Die vorliegende Erfindung befaßt sich vornehmlich mit solchen Legierungen, die hinsichtlich ihrer Kriechfestigkeit als "kriechfeste Legierungen" definiert sind. Es gibt jedoch andere Materialien, wie zum Beispiel Gußsuperlegierungen, auf Nickel basierende intermetallische Verbindungen und möglicherweise sogar Eisenaluminid, die geeignete Materialien sein können und die somit in den Geltungsumfang des Begriffes "kriechfeste Legierungen" fallen.

35 Eine andere Definition einer "kriechfesten Legierung", ebenfalls im Umfeld der vorliegenden Erfindung, ist es, sich auf den

mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert zu beziehen, der ein Wert ist, der für den Konstrukteur eines Ofens am häufigsten verwendet wird, wenn die zu verwendenden Legierungen und Abmessungen ausgewählt werden. Somit bezieht sich in einem anderen 5 Aspekt die Erfindung auf Legierungen, die bei dieser Prüfung einen Wert von mehr als 6 Mpa bei 1000°C und vorzugsweise mehr als 10 Mpa haben.

Da die ausgezeichneten Hochtemperatur-Eigenschaften, der 10 hohe Kohlenstoffgehalt und die Gußkorngröße von kriechfesten Legierungen auf der Basis von Kohlenstoffstahl die Plastizität und das Formänderungsvermögen dieser Legierungen verringern, können solche kriechfesten Legierungen nicht ohne weiteres geschmiedet werden und Gießen ist im wesentlichen das einzige 15 Herstellungsverfahren, das verwendet werden kann, um die geforderten Rohre und Zubehörteile herzustellen. Das gleiche gilt für andere kriechfeste Legierungen. Daher sind es nur die kriechfesten Gußlegierungen, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht.

20

Die beiden Hauptofentypen (Dampf-Kracköfen - Äthylen und Dampf-Reformieröfen - Wasserstoff) weisen jeweils andere Probleme auf und jeder Typ kann gesondert betrachtet werden, um aufzuzeigen, wie die optimale Legierungsauswahl den Betreibern 25 und Konstrukteuren wesentliche Vorteile bieten kann.

### 1. Dampf-Kracköfen

30 Pyrolyse-Öfen bestehen im wesentlichen aus einer isolierten Kammer, die Rohrschlangen enthält, welche durch die Ofenwand ein- und austreten und einen Strömungsweg durch den Ofen zur Verfügung stellen. Da die erforderlichen Pyrolyse-Reaktionen (Umwandlung des Dampfes und der Kohlenwasserstoffe in Äthylen) 35 endothermisch (wärmeverbrauchend) sind, erhitzen Brenner, die an der Seite und/oder am Boden des Ofens angeordnet sind, die Außenfläche der Rohrschlangen. Während wenige Öfen horizontale

Rohrschlangen verwenden, verwendet die überwiegende Mehrzahl vertikal angebrachte Rohrschlangen.

Ausgangsmaterial (wie Benzin, flüssiges Propangas oder 5 Äthan) wird mit Dampf gemischt und unter Druck (etwa 2-5 kg/cm<sup>2</sup>) in den Ofen geleitet. Allgemein wärmt ein oberer Konvektionsabschnitt das eintretende Ausgangsmaterial durch Konvektion von Wärme von den Brennern in eine untere strahlende Zone vor. Nach Durchlaufen des Konvektionsabschnittes tritt das Ausgangsmaterial in einen Pyrolyse- oder Strahlungsabschnitt ein. Dieser Hauptabschnitt besteht aus Rohren, die normalerweise 12-14 Meter lang sind und deren Durchmesser von 50-100 mm beträgt. In den meisten Konstruktionen sind diese Rohre senkrecht angeordnet. Sie werden durch die Ofenbrenner auf 950-1050°C erwärmt und 15 übertragen eine ausreichende Wärmemenge durch die Rohre auf das Ausgangsmaterial, um es in Äthylen aufzuspalten. Während des Betriebes baut sich in den heißen Abschnitten der Rohrschlangen eine Koksschicht auf und dieser Koks muß durch Wegbrennen des Kokses bei den in geforderten Intervallen durchzuführenden 20 Entkokungsarbeitsgängen entfernt werden. Die Rohrschlangenlegierung selbst wird aufgekohlt, wenn sie mit dem abgelagerten Koks und mit dem Ausgangsmaterial bei Hochtemperatur-Arbeitsgängen in Berührung kommt und dieser Prozeß wird mit der Zeit immer intensiver und beeinträchtigt drastisch die Legierungseigenschaften. 25 Die Herstellung von Äthylen ist daher eine der aggressivsten Umgebungen, denen Legierungen ausgesetzt werden können.

Eine optimale Leistungsfähigkeit in verschiedenen Bereichen ist erforderlich, um den verschiedenen Schädigungsmechanismen, 30 die das Aufkohlen, die thermischen Wechselbeanspruchungen, Kriechschädigungen und Koksbildung beinhalten, zu widerstehen. Das Aufkohlen verschlechtert die Legierungseigenschaften wie Dehnbarkeit, Kriechfestigkeit und Schweißbarkeit. Der Widerstand gegen die Aufkohlung kann durch Erzeugen einer Schutzbeschichtung an der Innenfläche der Rohrschlangen und durch Verwendung 35 von Rohren mit einem höheren Legierungsgehalt erhöht werden. Silizium und Chrom tragen zum Ausbilden eines Schutzoxydfilmes

bei, obwohl dieser bei den Entkokungs-Arbeitsgängen oder bei den thermalen Wechselbeanspruchungen beschädigt werden kann und, wenn möglich, wiederhergestellt werden sollte. Die Erhöhung des Nickelgehaltes ist eine wirksame Methode für das Hemmen der Kohlenstoffabsorption.

## 2. Dampf-Reformier- (Katalysator-) Öfen

10 Für den Konstrukteur oder Betreiber eines Reformierofens sind die Probleme etwa anders. Es sind jedoch ähnliche Effektivitätsvorteile durch eine optimale Auswahl der Legierung möglich. Wie bei den Pyrolyse-Öfen gibt es verschiedene Ofenkonstruktionen, aber die Anforderungen an die Reformier-Rohrlegierung sind 15 dieselben. Primär-Dampf-Reformieröfen werden verwendet, um ein Ausgangsmaterial von Kohlenwasserstoffen und Dampf in wasserstoffreiche Gase umzuwandeln, um Wasserstoff selbst herzustellen, oder für die Verwendung in Herstellungsprodukten, wie Ammoniak und Methanol. Die Reformierrohre werden mit einem 20 Katalysator gefüllt und das Ausgangsmaterial wird unter hohem Druck, der im allgemeinen zwischen 28 und 43 kg/cm<sup>2</sup> beträgt, durch die Rohre geleitet. Die Rohre werden durch Brenner innerhalb des Ofens auf Temperaturen zwischen 875 und 1000°C erhitzt. Am Rohrausgang wird das Reaktionsgas in eine Sammelleitung abgeführt und zu einer zweiten Reformiereinheit übertragen.

Wegen der Temperaturen und Drücke, die im Prozeß vorhanden sind, ist der primäre Schädigungsmechanismus für die Reformierrohre das Kriechen und daher kann das Auswählen der festesten 30 Legierung für die Rohre mehrere Konstruktions- und Betriebsvorteile erbringen. Korrosion ist gewöhnlich kein wesentliches Problem.

Daher sind Rohre aus kriechfesten Legierungen für die Verlängerung der Lebensdauer und für die Verbesserung des Ofenwirkungsgrades von Wert.

Jedoch ist, wie vorher erwähnt wurde, sowohl für Dampf-Kracköfen als auch für Dampf-Reformieröfen das Schleudergießen der einzige praktikable Weg für die Herstellung solcher Rohre, wobei die geschmolzene Legierung in das Ende einer rohrförmigen Gießform gegossen wird, die sich mit einer so hohen Geschwindigkeit dreht, daß die geschmolzene Legierung eine Schicht von flüssiger Legierung an der Innenseite der Gießform bildet.

Nachdem die Legierung erstarrt ist, wird die Drehung der Gießform gestoppt und das auf diese Weise geformte Rohr kann ausgestoßen werden. Das Rohr wird über seine Länge ausgebohrt, um den geforderten Innendurchmesser zu haben. Irgendwelche Verunreinigungen werden immer leichter sein als die Legierung und werden daher auf der Innenseite des Rohres "schwimmen" und sie werden daher durch das Bohren entfernt. In jedem Fall ist das Innenprofil des fertiggestellten Rohres kreisförmig.

In den 1980iger Jahren wurden jedoch neue Konstruktionen von Dampf-Kracköfen für die Äthylenproduktion entwickelt. Dadurch wurde die Ausbeute wesentlich erhöht. Diese Konstruktionen basieren auf Wasserstoff-Ausgangsmaterial-Gasen, die sich schneller durch die Rohrschlangen bewegen. Um eine ausreichende Erwärmung der Gase zu sichern, ist eine verbesserte Wärmeübertragung erforderlich und die wurde durch Verwendung einer kleinen Bohrung, von dünnwandigen Rohren sowie von Rohren, die innen mit Rippen oder Rillen profiliert sind, bewirkt. Rohre mit eingearbeiteten Zügen oder geriffelte Rohre wurden ebenfalls vorgeschlagen, um die Gasströmung zu verbessern.

Bisher kann ein solches Rippen oder Rillen wirtschaftlich nur durch Verwendung von schmiedbaren Materialien erfolgen, die geschmiedet und/oder mit dem geeignetem Profil stranggepreßt werden können. Kriechfeste Gußlegierungen können jedoch nicht stranggepreßt werden, zumindest nicht ohne Verlust der Eigenschaften, die ihre Verwendung attraktiv machen. Andererseits weisen schmiedbare Materialien nicht die erforderliche Kriechfestigkeit auf, um lange in der Umgebung von Kracköfen zu über-

leben und man hat daher schon seit langem erkannt, daß eine Verbesserung ihrer Eigenschaften erforderlich ist.

Die US-A-5409675 offenbart ein Pyrolyse-Reaktorrohr, das innen mit Rippen versehen ist und das ein vergrößertes Volumen pro Längeneinheit entlang seiner Länge aufweist, um die Leistungsfähigkeit zu verbessern. Ein Versehen von Rohren mit Innenrippen ist auch in GB-A-969796 offenbart. Die US-A-4827074 offenbart ebenfalls mit Rippen versehene Rohre aus einer Nickel-Chrom-Legierung und das Verkürzen der Rippen an Verbindungen zwischen den Rohrlängen, um die Koksablagerung zu verringern.

"Improved Reformer Furnace Efficiency (An Update on Reformer Tube Metallurgy)" von J. Jones und J. Huber, gehalten auf der ICI Katalco IMTF97-Konferenz in San Diego 1997 und der Beitrag "Centrifugal Casting at AVP Paramount Limited" im Foundry Trade Journal vom 23. September 1982 beschreiben beide das Schleudergießen von Rohren und kriechfesten Legierungen.

20 Es ist vorgeschlagen worden, eine spiralförmige Schweißnaht entlang einem Gußrohr aus einer kriechfesten Legierung anzu bringen. Das erzielt jedoch nur eine geringfügige Verbesserung.

Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, diese Probleme anzusprechen und ein neuartiges Rohr, welches sowohl die erforderliche Kriechfestigkeit als auch die erforderlichen Wärmeübertragungsfähigkeiten hat, und ein Verfahren für seine Herstellung zur Verfügung zu stellen.

30 Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Schleudergußrohr mit einer kriechfesten Legierung zur Verfügung gestellt, wobei die Legierung entweder

a) die nachfolgenden Bestandteile mit den angegebenen Verhältnissen enthält, wobei der verbleibende Rest Eisen ist:

Element	Gewichtsprozente
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
Nickel	20 - 45
5 Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

10 oder

b) einen mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von mehr als 6 Mpa bei 1000°C und vorzugsweise von mehr als 10 Mpa hat, und wobei das Rohr ein inneres Profil hat, das nicht kreisförmig ist, so daß im Querschnitt, die Länge des inneren Profils 15 zumindest 10% länger ist als der Umfang des kleinsten Kreises, der das gesamte Profil umschließt.

Normalerweise, jedoch nicht unbedingt, ist das Profil 20 symmetrisch. Vorzugsweise ist das Profil im wesentlichen sinusförmig. Vorzugsweise liegt das Verhältnis der Teilung zur Amplitude des sinusförmigen Profils zwischen 2 und 4 und beträgt vorzugsweise etwa 3, wobei die Teilung dem Umfang des kleinsten 25 Kreises dividiert durch die Anzahl der Hochpunkte des Profils entspricht.

Normalerweise, jedoch nicht unbedingt, weist das Rohr eine Makrostruktur auf, die radial gerichtete Stengelkörner in einer Außenschicht und gleichgerichtete Körner in einer Innenschicht 30 hat. Der kleinste Kreis kann in der Innenschicht liegen.

In jedem Fall ist es ein Merkmal zumindest eines Aspektes der vorliegenden Erfindung, daß die Rohre gemäß der Erfindung eine gußähnliche Mikrostruktur und Makrostruktur aufweisen, wenn 35 sie nicht nachfolgend oder in einem Zwischenschritt, zum Beispiel durch Wärmebehandlung, modifiziert ist. Wärmebehandlung

modifiziert einen Aspekt der Mikrostruktur, nämlich die Kornkomponenten, lässt jedoch die physikalische Form im wesentlichen unbeeinflusst. Darüber hinaus kann es in einigen Fällen notwendig sein, Rohre über einen großen Radius warmzubiegen (das ist sogar mit kriechfesten Gußlegierungen mit hohem Kohlenstoffgehalt durchführbar). Auch das beeinflusst die Makrostruktur der Legierung.

Die Erfindung stellt auch einen Pyrolyse- oder Reformierofen zur Verfügung, wie er vorher definiert wurde.

Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen eines Pyrolyse- oder Reformierofen-Rohres zur Verfügung gestellt, mit

15

a) Bereitstellen einer geschmolzenen kriechfesten Legierung, wobei die Legierung entweder

i) die nachfolgenden Bestandteile mit den angegebenen Verhältnissen enthält, wobei der verbleibende Rest Eisen ist:

Element	Gewichtsprozente
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
Nickel	20 - 45
Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

30

oder

ii) einen mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von mehr als 6 Mpa bei 1000°C und vorzugsweise größer als 10 Mpa hat,

35

b) Gießen der geschmolzenen Legierung in einer rotierenden rohrförmigen Gußform, um einen rohrförmigen Rohling zu formen, der eine mittlere Bohrung hat; und

5       c) elektrochemisches Ausbilden eines nicht kreisförmigen Profils innerhalb der Bohrung durch Entlangziehen einer entsprechend geformten Elektrode in dem Rohr während gleichzeitig Elektrolyt entlang des Rohres strömt und zwischen dem Rohr und der Elektrode Strom fließt.

10

Vorzugsweise hat der Strom über dem Zielgebiet eine Dichte zwischen 20 und 80 A/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise zwischen 30 und 70 A/cm<sup>2</sup>, noch bevorzugter 50 A/cm<sup>2</sup>. Die Ziehgeschwindigkeit kann zwischen 2 und 20 mm pro Minute, vorzugsweise zwischen 5 und 15 7 mm pro Minute betragen.

Vorzugsweise ist Material von allen Oberflächen des Anfangsprofils des Rohres entfernt. Das Rohr hat daher ein Anfangsprofil, vorzugsweise kreisförmig, das einen maximalen Durchmesser hat, der kleiner ist als der Durchmesser des größten Kreises, der in der Lage ist, in das Endprofil zu passen.

Vorzugsweise strömt Elektrolyt von dem ersten Ende zu dem zweiten Ende des Rohres mit einer Geschwindigkeit, die ausreichend ist, um frischen Elektrolyt in dem Bereich der Ausbildung zu behalten und das in Lösung gehende Metall abzuführen. Das genaue Volumen der Strömung hängt von einer Reihe von Faktoren ab, die die gesamte Strombelastung und das Zielgebiet enthalten.

30       Der Spalt beträgt zwischen 0,2 und 0,7 mm, vorzugsweise etwa 0,5 mm.

Vorzugsweise ist die Elektrode bezüglich der Ziehrichtung geneigt, so daß das Zielgebiet größer wird.

35

Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische Bearbeitungsvorrichtung vorgesehen, um

ein Profil an der Innenseite des Rohres auszubilden, das ein Anfangsprofil aufweist, wobei die Vorrichtung aufweist:

Anfangs- und End-Halteeinrichtungen, um ein zu bearbeitendes 5 Rohr zu halten, die jeweils dazu ausgestaltet sind, um ein Ende des Rohres abzudichten und um ein Ende des Rohres mit Elektrolyt zu befüllen, wobei der Elektrolyt bei Betrieb durch das andere Ende ausgegeben wird;

10 eine Elektrode, die ein Profil hat, das dem Endprofil entspricht und an dem Ende von einer isolierten Leiterstange angebracht ist, die sich abgedichtet durch eine Öffnung in einer der Halteeinrichtungen erstreckt;

15 Stromanschlußeinrichtungen, um zwischen dem Rohr und der Elektrode eine elektrische Spannung anzulegen;

eine Zieheinrichtung, die funktional mit dem anderen Ende der Stange verbunden ist, um die Elektrode in die Bohrung des 20 Rohres zu verschieben, um ein Endprofil in dem Rohr auszubilden, wenn Strom zwischen einem Zielgebiet des Rohres und der Elektrode fließt und sich das Metall von dem Rohr ablöst, um in dem Elektrolyt in Lösung zu gehen;

25 wobei die Stange lang genug ist, daß sich die Elektrode innerhalb der Grenzen von jeder Halteeinrichtung befinden kann, ohne daß die Zieheinrichtung mit der anderen der Halteeinrichtungen in Kontakt kommt;

30 dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode bei Betrieb in der Ziehrichtung der Elektrode ein vorderes Ende und ein hinteres Ende hat, wobei das hintere Ende einen Endabschnitt mit konstantem Querschnitt hat, vorzugsweise mit weniger als 2 mm Länge, und wobei die Elektrode vom hinteren Ende zum vorderen Ende 35 spitz zuläuft, wobei der Querschnitt des vorderen Endes einen Gesamtdurchmesser von nicht mehr als ein Minimaldurchmesser des Anfangsprofils des Rohres hat.

Vorzugsweise ist das Endprofil nicht kreisförmig, so daß, im Querschnitt, die Länge des Endprofils zumindest 10% länger als der Umfang des kleinsten Kreises ist, der das gesamte Endprofil umschließt.

5

Vorzugsweise ist das Endprofil im wesentlichen sinusförmig, mit Hochpunkten und Tiefpunkten. In diesem Fall kann die Elektrode an ihrem vorderen Ende Abschnitte haben, die isoliert sind, so daß von den Hochpunkten des Endprofils kein Material 10 der Rohr-Bohrung entfernt wird. Andererseits kann sie in Richtung des hinteren Endes hin nicht isolierte Abschnitte haben, so daß um den gesamten Umfang der Rohr-Bohrung Material entfernt wird.

15 Vorzugsweise hat die Elektrode eine vordere Führung und eine hintere Führung, wobei die vordere Führung einen Querschnitt hat, der dem Anfangsprofil des Rohres entspricht und die hintere Führung ein Profil hat, das dem Endprofil des Rohres entspricht, wobei eine Durchlaßeinrichtung vorgesehen ist, um das Durch- 20 fließen von Elektrolyt zu ermöglichen.

Vorzugsweise beinhaltet die Durchlaßeinrichtung die hintere Führung, welche kreisförmig ist und einen engen Gleitsitz an den Hochpunkten des Endprofils bildet, so daß Elektrolyt in die 25 Tiefpunkte des Endprofils fließt.

Vorzugsweise beinhaltet die Durchlaßeinrichtung die vordere Führung, die in ihrer Oberfläche Einschnitte hat.

30 Vorzugsweise erstreckt sich die Stange durch die Anfangs-Halteeinrichtung. Zusätzlich kann sich jedoch auch eine isolierte Stange abgedichtet durch eine Öffnung in der End-Halte- einrichtung erstrecken, wobei die Stangenverlängerung auch mit der Stromanschlußeinrichtung und mit der Elektrode verbunden 35 ist, wodurch möglich ist, daß der Elektrode mehr elektrische Leistung zugeführt wird.

In einem noch anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Herstellen eines Pyrolyse- oder Reformier-Ofenrohres zur Verfügung, mit

5        a) Bereitstellen einer geschmolzenen kriechfesten Legierung, wobei die Legierung entweder

i) die nachfolgenden Bestandteile mit den angegebenen Verhältnissen enthält, wobei der verbleibende Rest Eisen ist:

10

Element	Gewichtsprozente
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
Nickel	20 - 45
Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

15

20 oder

ii) einen mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von mehr als 6 Mpa bei 1000°C und vorzugsweise größer als 10 Mpa hat,

25

b) Gießen der geschmolzenen Legierung in einer rotierenden rohrförmigen Gußform, um einen rohrförmigen Rohling zu formen, der eine mittlere Bohrung hat; und

30

c) elektrochemisches Ausbilden eines nicht kreisförmigen Profils innerhalb der Bohrung durch Entlangziehen einer entsprechend geformten Elektrode in dem Rohr während gleichzeitig Elektrolyt entlang des Rohres strömt und zwischen dem Rohr und der Elektrode Strom fließt.

35

Die Erfindung wird hierin eingehender in Form eines Beispiels unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, in denen:

5 Figur 1 eine perspektivische Ansicht eines Beispiels einer Rohranordnung in einem Pyrolyse-Krackofen ist;

Figuren 2a bis 2d Schnittansichten sind, die das Profil der Innenfläche, die Ätz-Mikrostruktur in der Wand und die Ätz-  
10 Mikrostruktur eines Längsschnittes entlang der Bohrung eines mit Rippen versehenen Stahlrohres gemäß dem Stand der Technik darstellen;

Figuren 3a bis 3d entsprechende Schnitte eines Rohres gemäß  
15 der vorliegenden Erfindung sind;

Figur 4 ein Diagramm ist, das die 100.000 Stunden Zeitstand-  
bruch-Werte von mit Rippen versehenen Stahlrohren und von Rohren vergleicht, die entsprechend der vorliegenden Erfindung ausge-  
20 führt sind;

Figur 5 eine schematische Darstellung der Vorrichtung ist,  
die für das elektrochemische Bearbeiten eines Rohres gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist;

25

Figur 6 ein Schnitt durch eine Elektrode innerhalb der Grenzen eines Rohres in der Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist;

30 Figuren 7a und 7b die Vorrichtung von Figur 6 mit der Elektrode an einer Anfangs-Halteeinrichtung bzw. an einer End-Halte-  
einrichtung zeigen;

Figuren 8a und 8b eine seitliche Schnittansicht bzw. eine  
35 Ansicht in Richtung des Pfeils B in Fig. 8a der Elektrode von Figur 6 sind;

Figur 9 eine Seitenansicht der Elektrode der Figuren 6 bis 8 ist;

Figur 10 eine schematische Darstellung ist, die den Fortschritt der Bearbeitung der Rohr-Bohrung zeigt, wenn eine Elektrode sich durch sie hindurchbewegt;

Figur 11 eine Schnittansicht durch eine Elektrode einer zweiten Ausführung der Vorrichtung gemäß der vorliegenden 10 Erfindung ist;

Figuren 12a und 12b eine Endansicht in Richtung des Pfeils A in Figur 12b und eine seitliche Schnittansicht der Elektrode in Figur 11 sind;

15

Figuren 13a und 13b eine seitliche Schnittansicht bzw. eine Endansicht in Richtung des Pfeils B in Figur 13a einer vorderen Führung für die Verwendung mit der Elektrode von Figur 12 sind;

20 Figuren 14a und 14b eine seitliche Schnittansicht bzw. eine Endansicht durch eine Maske für die Verwendung mit der Elektrode von Figur 12 sind;

Figur 15 eine seitliche Schnittansicht durch einen Teil der 25 hinteren Führung für die Elektrode von Figur 12 ist; und

Figuren 16a und 16b eine seitliche Schnittansicht bzw. eine Endansicht der Halteeinrichtungen für die Stromanschlußeinrichtungen an einer Elektrodenstange in einer Vorrichtung gemäß der 30 vorliegenden Erfindung sind.

In Figur 1 ist eine typische Anordnung von Rohrleitungen oder Rohren in einer Ofenkammer 10 dargestellt, die an ihren Wänden und/oder Böden Brenner hat. Es sind zwei Reihen von Ein- 35 gängen 12 und 14 vorhanden, in die Ausgangsmaterial und Dampf bei einer Temperatur zwischen etwa 350°C und 800°C eingeführt werden kann. Das Ausgangsmaterial kann Benzin, flüssiges Propan-

gas oder Äthan sein und in einem ersten Durchlauf 16 erhöht sich Temperatur der reagierenden Stoffe auf zwischen 800 und 950°C. In den beiden mittleren Durchläufen 18 steigt die Temperatur auf zwischen 850°C und 1050°C, bevor sich in einem abschließenden Durchlauf 20 die Temperatur 1050°C bis 1150°C nähert. Das Produkt Äthylen wird an einem Ausgang 22 ausgegeben.

Die Gase werden unter einem Druck von etwa 2 bis 5 kp/cm<sup>2</sup> zugeführt. Die Rohre sind senkrecht angeordnet, wobei die Ein-10 gang- und Ausgangsrohre an Spornen 24, 26 gehaltert werden, während die Zwischendurchläufe durch Aufhängebügel 28 gehaltert sind. Außerdem ist jedes Rohr in der Ofenbasis 10 auf Stützen 30 gelagert.

15 Die Masse der Rohre, die Temperaturen, bei denen sie betrieben werden, die Drücke, durch die sie beansprucht werden und ihre erwartete Lebensdauer, alles das zusammen trägt zu einer Verformung der Rohre im Verlauf der Zeit bei, die zu einem Biegen der Rohre führt (wobei man ihre Länge von etwa 10 Metern 20 berücksichtigen muß) und auch ein ballonartiges Aufwölben ist möglich, sollte ein Teil des Rohres in Kontakt mit den Wänden des Ofens oder auch mit anderen Rohren in Kontakt kommen.

An der Spitze der Verformungsprobleme steht auch das Problem 25 des Verkokens der Rohre sowie die Aufkohlung des Rohrmaterials. Die thermischen Wechselbeanspruchungen erhöhen auch die Spannungen und daher ist ein beträchtliches Forschungsvolumen aufgewendet worden, Legierungszusammensetzungen verschiedene bevorzugte Leistungsparameter zu verleihen. Obwohl die vorliegende Erfindung sich primär mit der Kriechfestigkeit beschäftigt, welche 30 ein Verformen der Rohre über die Zeit bei den anzutreffenden erhöhten Temperaturen verhindert, ist auch die Aufkohlung ein Kernpunkt, der angesprochen wird.

35 Tabelle 1 zeigt die Nenn-Zusammensetzungen einer Familie von Legierungen, die von den vorliegenden Anmeldern vermarktet wird und von denen jede besondere, bekannte Eigenschaften hat.

Tabelle 1

Legie- rung	C	CR	Ni	Nb	W	andere	Übliche Bezeichnung
5 1	0,4	25	20				H20/HK40
2	0,4	25	20			Si	H21/HK40
3	0,3	24	24	1			H24W/IN519
4	0,4	25	35		4		H34CT/HP W Mod
5	0,4	25	35	1			H39W/HP Nb Mod
10 6	0,4	25	35	1		Zusätze	H39WM/HP Mikrolegierung
7	0,4	35	45	1		Zusätze	H46M/35/45 Mikrolegierung
8	0,1	20	32	1			CR32W/800H
9	0,1	25	35	1			CR39W/HP Mod Low C

15 Jede der oben genannten Legierungszusammensetzungen ist eine "kriechfeste Legierung", wie sie hierin vorher definiert ist, obwohl es nur die Legierungen mit den höheren Kohlenstoff- und Nickelgehalten sind (Legierungen 4 bis 7 in Tabelle 1, zum Beispiel), die hinsichtlich der Kriechfestigkeit bedeutend besser 20 sind, als die Materialien, die warmverformt werden können.

So vergleicht zum Beispiel die nachfolgende Tabelle 2 vier Legierungen aus der Tabelle 1 mit zwei dem Stand der Technik entsprechenden warmverformbaren Materialien (W1 und W2) im 25 Standard 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Prüfung, wobei die Werte in N/mm<sup>2</sup> (Mpa) angegeben sind. (\* bedeutet, daß keine Angaben zur Verfügung stehen).

Tabelle 2

Temperatur °C	Leg. 4	Leg. 5	Leg. 6	Leg. 7	W1	W2
5	900	22,4	24,3	29,7	26,3	11,4
	950	14,7	15,9	20,1	18,6	7,5
	1000	9,4	10,3	12,8	12,6	4,9
	1050	5,8	6,5	7,8	8,1	3,2
	1100	3,5	4,1	4,4	5,0	2,1

10

Andererseits sind Gußwerkstoffe, ungeachtet ihrer Kriechfestigkeit, auch widerstandsfähiger gegen Aufkohlen. Auf jeden Fall kann keine der Legierungen in Tabelle 1 gewalzt oder stranggepreßt werden, ohne ihre ausgezeichneten gußähnlichen Eigenschaften zu zerstören und sie können daher nicht bei den vor kurzem entwickelten verbesserten Pyrolyse-Technologien verwendet werden, welche die Verwendung von Rohren erfordern, die ein geripptes Innenprofil haben. Das Profil vergrößert den Flächenbereich der Rohre, der sich mit den Gasen in den Rohren in Kontakt befindet, so daß die Wärmeübertragungsraten erhöht werden können. Das ist erforderlich, weil die neuen Prozesse ein viel schnelleres Durchströmen der Gase durch die Rohrschlangen beinhalten und daher eine viel kürzere Verweilzeit in den Ofenrohrschnängen zu verzeichnen ist. Daher sind Röhre aus warmverformbaren Legierungen verwendet worden und die Figuren 2a bis 2d und 4 sowie die vorhergehende Tabelle 2 zeigen einige der Merkmale eines solchen Rohres.

Dagegen zeigen Figuren 3a bis 3d die Merkmale eines entsprechenden Rohres, das durch Schleudergießen aus einer kriechfesten Legierung hergestellt ist und die Leistungsfähigkeit der beiden Rohre wird hierin nachfolgend verglichen. Im vorliegenden Beispiel hat jedes Rohr 50a, b einen Außendurchmesser von etwa 70 mm und jeweils 12 Rippen 52a, b auf seiner Innenfläche. Jede Rippe erstreckt sich längs des Rohres und hat eine Hochpunktshöhe von etwa 4,5 mm. Der Innendurchmesser jedes Rohres, von Tiefpunkt zu Tiefpunkt, beträgt etwa 50 mm.

Die Zusammensetzung jedes Rohres, ermittelt durch spektrografische Analyse, ist in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

Tabelle 3

5

Element	Gew. %	Guß H39W	Warmverformbares Rohr
Kohlenstoff	0,43	0,082	
Silizium	1,3	0,66	
Mangan	1,04	0,9	
Nickel	33,9	36	
Chrom	24,6	25,1	
Niob	1,01	0,074	
Titan	0,005	0,55	
Aluminium	0,005	0,23	
Molybdän	0,05	0,26	

Es waren keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Spurenelementen/Verunreinigungen der beiden Legierungszusammensetzungen zu verzeichnen. Das warmverformbare Rippenrohr gemäß dem Stand der Technik hatte als grundlegende Basis noch eine "25/35-Cr/Ni"-Basis, jedoch mit einem geringen Kohlenstoffgehalt und ohne Niob. Statt dessen wurden Titan und Aluminium zur Erhöhung der Festigkeit zugefügt.

Die Güten der äußeren Oberflächen der beiden Proben sind nicht von besonderer Bedeutung und sie können durch entsprechende Oberflächenbehandlung als gleich bewertet werden. Die Oberflächengüten der inneren Bohrung 54a, b waren jedoch unterschiedlich. Messungen der Oberflächengüte wurden entlang dem Boden der Mulden 56a, b zwischen den Rippen 52a, b durchgeführt und ergaben die folgenden Werte:

warmverformtes (schmiedbares) Rippenrohr:

$R_A$ : 80 CLA Mikrozoll (0,00008 Zoll - 2  $\mu\text{m}$ )

Gußrohr H39W:

35  $R_A$ : 130 CLA Mikrozoll (0,00013 Zoll - 3,3  $\mu\text{m}$ )

Diese beiden Werte sind gut mit der normalen "125 CLA-Güte" für gebohrte Rohre zu vergleichen. Eine sorgfältige Überprüfung der beiden unterschiedlichen Bohrungsgüten ergab, daß die Proben des warmverformten Rippenrohres markante feine Oberflächenlängsrisse oder -riefen 58 aufweisen (siehe Figur 2b), hauptsächlich entlang den Oberseiten der Rippen, wogegen das Rohr gemäß der vorliegenden Erfindung eine gleichmäßige Oberflächengüte oder -textur in allen Bereichen der Innenbohrung hatte, d.h. sowohl in den Mulden 56b als auch an den Rippen 52b. Es wird vermutet, daß die Rauhigkeit über die Oberseiten der Rippen des warmverformten Rohres größer ist als 130CLA Mikrozoll und möglicherweise 300CLA Mikrozoll erreicht. Bedeutender ist die Tatsache, daß solche feinen Oberflächenriefen und -beschädigungen bei Betrieb als bevorzugte Stellen für die Koksbildung und Aufkohlung wirken können.

Über den vollen Querschnitt reichende Scheiben von jeder Probe wurden mikrogeätzt. Das warmverformte Rippenrohr zeigte eine gleichmäßige, gleichgerichtete Feinkornstruktur über die Wand, wie es in Figur 2a sichtbar ist. Die Gußrohrprobe H39W zeigte ein Makrostruktur von feinen, gerichteten Stengelkörnern, die radial um eine Außenseitenschicht 60 des Rohres 50b herum angeordnet sind und eine kleine gleichgerichtete Schicht von der Mitte der Wand zu der Innenfläche 54b.

25

Während die Makrostruktur dazu neigt, zu variieren, insbesondere für kleine Rohre mit sehr schnellen Erstarrungsgeschwindigkeiten, wobei die Stengelstruktur über die Wand dominieren kann, hat ein Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verrippung 52b, 56b auf die innere, gleichgerichtete Schicht 62 begrenzt. Es gibt aber immer mehr Beweise, daß die Aufkohlung schneller in feinen, gleichgerichteten Körnern auftritt als in den größeren Stengelkörnern und daß eine gleichgerichtete Struktur nicht so fest ist, wie eine Stengelstruktur. Daher stellt ein weiterer bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Rohr zur Verfügung, das über die gesamte Wanddicke eine Stengelkornstruktur aufweist.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden Mikro-Längsschliffe von jeder Probe vorbereitet. Die Figuren 2c, 3c, 2d und 3d zeigen Schritte nahe der Wandoberfläche bzw. an der Bohrung des warmverformten und des Gußrohres.

5

In Figur 2c hat die Probe des warmverformten Rippenrohres polyedrische Körner mit einer Durchschnittsgröße G3, wogegen in Figur 3c die Probe H39W eine typisch gußähnliche Mikrostruktur von primären interdendritischen eutektischen Karbiden und 10 austenitischen Dendriten hat, mit einer Durchschnittsgröße des "Subkorns", die G5 äquivalent ist.

In Figur 2d hat das warmverformte Rohr eine Schicht von feineren polyedrischen Körnern bis auf eine Tiefe von 90  $\mu\text{m}$  und 15 einige feine granulierte Ausscheidungen an der Bohrungsoberfläche (diese Schicht kann durch die Verunreinigung der Oberflächenschicht der Bohrung während des Extrudierarbeitsganges vorhanden sein), wogegen die H39W-Probe gußähnlich ist.

20 Der Hauptvorteil des Rohres der vorliegenden Erfindung gegenüber dem warmverformten Rippenrohr ist in Figur 4 dargestellt, die eine grafische Darstellung von einigen der Werte ist, die vorher in Tabelle 2 angegeben sind. Aus dieser grafischen Darstellung und aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß 25 zumindest einige Rohre gemäß der vorliegenden Erfindung eine wesentlich höhere Kriechfestigkeit im Vergleich zu den Rohren gemäß dem Stand der Technik aufweisen. Das ermöglicht es zum Beispiel dem Pyrolyse-Operatoren, dünnere Rohre zu verwenden, wobei die Lebensdauerleistung erhalten bleibt und dadurch die 30 Wärmeübertragungsraten erhöht werden. Alternativ könnten die Rohre gemäß der vorliegenden Erfindung bei höheren Temperaturen oder über längere Zeiträume als das entsprechende warmverformte Material betrieben werden. Selbst kriechfeste Legierungen, die eine nicht viel höhere Festigkeit aufweisen als die herkömmlichen 35 warmverformbaren Stähle (zum Beispiel solche, die einen 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von nur etwa 6Mpa bei 1000°C

haben), bieten hinsichtlich des Widerstandes gegen eine Aufkohlung andere Vorteile.

Ein Rohr gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach einem 5 Verfahren gemäß weiteren Aspekten der vorliegenden Erfindung hergestellt werden.

So wird, zum Beispiel, zuerst eine geschmolzene Legierung vorbereitet, welche die erforderliche Zusammensetzung aufweist. 10 Die Legierung wird dann in eine rotierende, zylindrische Gießform gegossen, so daß die Legierung zur der Außenseite der Gießform hin geschleudert wird. Die Drehzahl beträgt etwa 15000 U/min und erzeugt etwa 100 g an der Bohrung des erstarrenden Rohres. Wenn sich die Legierung ausreichend abgekühlt hat und 15 erstarrt ist, wird die Gießform angehalten und der Rohrrohling wird aus der Gießform herausgestoßen.

Eine Innenschicht des Rohlings wird dann (wahlweise) mechanisch bearbeitet, um einen Rohling mit einem vorbestimmten 20 Innenbohrungsdurchmesser zu erzeugen.

Bezug auf Figur 5 nehmend, wird der Rohrrohling 80 dann zwischen den Anfangs- 82 und den End-Halteeinrichtungen 84 angebracht. Die Halteeinrichtungen dichten die offenen Enden des 25 Rohrrohlings 80 rundherum ab und ermöglichen ein Einströmen bei 86 und ein Ausströmen bei 88 von Elektrolyt, der durch eine Einrichtung, die nicht dargestellt ist, entlang der Bohrung des Rohres 80 gepumpt wird. Elektrische Klemmen 90, die entlang dem Rohr 80 beabstandet angebracht sind, führen dem Rohr 80 Strom 30 zu. Eine Elektrodenstange 92 erstreckt sich durch eine Öffnung 94 der Anfangs-Halteeinrichtung 82. An einem Ende der Stange 92 ist eine Elektrode (in Fig. 5 nicht dargestellt) angebracht, während an ihrem anderen Ende ein Stromanschlußblock 96 angeordnet ist. Eine mit einer Schiene 100 verbundene Verschiebeeinrichtung 98 zieht den Stromanschlußblock 96 in Fig. 5 von rechts 35 nach links und stößt die Stange 92 mit ihrer Elektrode an ihrem Ende in die Bohrung des Rohres 80. Während die Elektrode in die

Bohrung des Rohres 80 geschoben wird, fließt zwischen dem Stromanschlußblock 96, der Elektrodenstange 92, der Elektrode, dem Rohr 80 und den elektrischen Klemmen 90 ein kräftiger elektrischer Strom. Die Antriebseinrichtungen für den Strom sind nicht 5 dargestellt. Gleichzeitig wird durch die Bohrung des Rohres 80 Elektrolyt hinter die Elektrodenstange 92 und die Elektrode gepumpt. In der Nähe der Elektrode ist das Rohr bearbeitet und ermöglicht es der Elektrode, die Bohrung des Rohres 80 zu durchdringen.

10

Sich den Figuren 6 bis 10 zuwendend, zeigen diese die Merkmale einer ersten Ausführung der Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung. In Fig. 6 hat ein Rohr 80 eine kreisförmige Innenbohrung 102, durch die eine Elektrode 104 gezogen wird. 15 Eine Elektrodenstange 92 stößt an das hintere Ende der Elektrode 104 und führt ihr elektrischen Strom zu. Weiterhin stößt eine Elektrodenstangenverlängerung 92a an eine vordere Stirnfläche 106 der Elektrode und hat einen mit Gewinde versehenen Schaft 109 an ihrem Ende, der sich durch eine mittlere Bohrung 110 der 20 Elektrode erstreckt. Der Schaft 108 wird in eine mit entsprechendem Gewinde versehene Bohrung 112 der Elektrodenstange 92 geschraubt. Somit ist die Elektrode 104 zwischen den Stangen 92, 92a festgeklemmt.

25 Die Elektrode 104 hat eine vordere Führung 114, die eine Hülse aus Isoliermaterial um die Stangenverlängerung 92a ist. Die vordere Führung 114 hat Stegfinger 116, die sich in radialer Richtung erstrecken und einen engen Gleitsitz in der Bohrung 102 bilden. Vor der Hülse 114 hat die Stange 92a einen Isolierungsbelag 118, der ausreichend dünn ist, um einen ringförmigen Spalt 120 zwischen der Stange 92a und der Hülse 118 und der Innenbohrung 102 des Rohres 80 zu lassen. Der Elektrolyt fließt in den ringförmigen Spalt 120 und hinter die Segmenträume 122 zwischen den Stegfingern 116.

30

Sich den Figuren 8 und 9 zuwendend, hat die Elektrode 104 eine im wesentlichen kegelstumpfförmige Außenfläche 124 im

Schnitt (siehe Fig. 8a). Wie jedoch aus Fig. 8b und 9 ersichtlich ist, ist die Außenfläche der Elektrode in Wirklichkeit ausgekehlt mit einer Reihe von Kämmen 126, die durch Täler 128 getrennt sind. An der Kante einer hinteren Stirnfläche 132 der 5 Elektrode 104 ist ein kurzer Abschnitt 130 der Oberfläche 124 der Elektrode der Längsachse 150 der Elektrode und des Rohres 80 parallel.

Sich wieder Figur 6 zuwendend, ist gegenüber der hinteren 10 Stirnfläche 132 ein Bund 134 einer hinteren Führung 136 angeordnet. Die hintere Führung 136 ist ebenfalls eine Hülse, die um die Elektrodenstange 92 herum angeordnet ist. Hinter der hinteren Führung 136 hat die Stange 92 eine isolierte Hülse 138. Wie nachfolgend ausführlicher erläutert wird, werden in der 15 neuen Bohrung 102a des Rohres 80 Rippen 52b und Vertiefungen 56b gebildet, wenn die Elektrode 104 durch das Rohr 80 gezogen wird. Die hintere Führung 136 hat daher einen zylindrischen Querschnitt 137, der einen engen Gleitsitz an den Hochpunkten 52b bildet. Ein (gerippter) ringförmiger Raum 120a umgibt ebenfalls 20 die Isolierung 138 auf der Stange 92 und ermöglicht den Elektrolytfluß. In dem zylindrischen Abschnitt 137 der hinteren Führung 136 erfolgt das Fließen nur in den Vertiefungen 56b.

Aus Gründen, die nachfolgend näher erläutert werden, ist 25 die Strömungsrichtung des Elektrolyten auch die Richtung des Pfeils X in Figur 6 und bei einem Stromfluß zwischen der Elektrode 104 und dem Rohr 80 wird das Material der Bohrung 102 des Rohres 80 bearbeitet und geht in Lösung, so daß sich eine Arbeitsfläche in der Bohrung 102 in einem Bereich davon ent- 30 wickelt, der bis in die enge Nähe mit der Elektrodenoberfläche 124 kommt. Da die Oberfläche bearbeitet wird, bevor die Elektrode mit dem Rohr 80 in Kontakt kommt, entwickelt sich ein Raum 140 zwischen der Elektrode und der Bohrung, dessen Profil im wesentlichen dem Profil der sich vorschreibenden Stirnfläche 124 35 der Elektrode 104 entspricht. Darüber hinaus ist es der Raum 140, der den Fluidweg für die Elektrolytströmung komplettiert, welcher mit dem (gerippten) kreisförmigen Raum 120a beginnt und

weiter durch die Vertiefungen 56b um die Führungshülse 137 herum, den Raum 140, die Segmentabschnitte 122 und den ringförmigen Raum 120 verläuft.

5 Es ist zu bemerken, daß der Bund 134 eine äußere Umfangsfläche 142 hat, die dem Kantenprofil 130 der hinteren Stirnfläche 132 der Elektrode entspricht. Somit erstreckt sich der Raum 140 nach hinten über den Bund 134.

10 Bezugnehmend auf Figur 8a bewegt sich bei Bewegung in Richtung des Pfeils X in Fig. 8a mit einer Geschwindigkeit von X Metern pro Sekunde die Stirnfläche 124 (ausgeschlossen der Kantenbereich 130) effektiv in Richtung des Pfeils R zu der Stirnfläche der Bohrung 102 hin weiter, die mit einer Geschwindigkeit R gleich X sin 0,0, was den Neigungswinkel der Stirnfläche 124 darstellt, bearbeitet wird. Die Elektrode kann sich nur bei dieser Geschwindigkeit weiterbewegen, wenn dabei eine entsprechende Bearbeitungsrate vorhanden ist und das hängt unter anderem von der Stromdichte über die gesamte Fläche der Elektrode ab. Da diese Fläche viel größer ist als die Querschnittsfläche der Elektrodenstange 92, ist es das Stromführungsvermögen der Stange 92, welche die Fortschrittsgeschwindigkeit der Elektrode durch die Bohrung begrenzt. Das ist der Grund dafür, daß die Stangenverlängerung 92a für fast das doppelte Stromführungsvermögen der Stromzuführung zu der Elektrode 104 ausgelegt ist und die Elektrode kann sich dadurch viel schneller durch das Rohr 80 fortbewegen.

Wie vorher erwähnt wurde, bewegt sich die Fläche 130 der Elektrode 104 nicht zu der bearbeiteten Stirnfläche der Bohrung 102 hin, sondern sie sollte als abschließende Dimensionierungsoperation für das Endprofil 102a des Rohres 80 angesehen werden.

Es ist weiterhin zu bemerken, daß der Gesamtumfang der Bohrung des Rohres 80 durch die Elektrode 104 bearbeitet wird und Figur 10 ist eine schematische Darstellung des Fortschrittes der Elektrode durch das Rohr 80. Der gestrichelte Bereich im

Segment A stellt den Bearbeitungsgrad der Bohrung 102 dar, wenn die Elektrode 104 sich bis zum Punkt A in Figur 9 in die Bohrung des Rohres 80 bewegt hat. Hierbei nähern sich nur die vorderen Finger 148 der Elektrode der Innenfläche des Rohres 80 und 5 beginnen die Nut 151 auszuarbeiten. Wenn die Elektrode die Punkte B und C erreicht, vergrößert sich die Nut 151 in ihrer Größe sowohl in der Tiefe als auch im Umfang bis der Punkt D erreicht ist, bei dem die Bearbeitung des gesamten Umfangs der Bohrung 102 beginnt. Schließlich ist bei dem Punkt F das volle 10 Ausmaß der Vertiefungen 56b und der Höhen 52b ausgebildet. Es ist zu bemerken, daß die Elektrodenoberfläche 130 im Sektor F dargestellt ist, welcher den Raum 140 zwischen der Elektrode und dem abschließend ausgebildeten Endprofil 120a darstellt.

- 15 Schließlich ist, bezugnehmend auf Figuren 7a und 7b, das Rohr 80, montiert zwischen der Anfangshalteinrichtung 82 und der Endhalteinrichtung 84, gegenüber denen die Enden des Rohres 80 abgedichtet sind, dargestellt. Jede Halteinrichtung 82; 84 hat ein Elektrodengehäuse 162 bzw. 172, wobei das Anfangsgehäuse 20 162 durch einen Einlaß 164 mit unter Druck stehendem Elektrolyt versorgt wird. Gleichermaßen hat das Endgehäuse 172 einen Elektrolytauslaß 174. Jedes Gehäuse hat auch eine Stopfbuchse 166, 176, mit mittleren Öffnungen 168 bzw. 178, durch welche die Elektrodenstange 92 bzw. die Stangenverlängerung 92a verlaufen. 25 Die Öffnungen 168, 178 bilden einen engen Gleitsitz an der jeweiligen Stange 92, 92a und dichten gegenüber den Stangen ab, um Elektrolytverlust zu verhindern. Schließlich sind an jedem Ende der Stangen 92, 92a Stromanschlußeinrichtungen 96 angebracht, von denen zumindest eine eine Antriebsverbindung bildet, 30 um die Elektrode 104 von dem Anfangsgehäuse 162, durch das Rohr 80 und in das Endgehäuse 172 zu verschieben.

Die unter Bezugnahme auf Figuren 6 bis 9 beschriebene Vorrichtung ist für Rohre mit kleiner Bohrung geeignet, wie solche, 35 die unter Bezugnahme auf Figur 3 beschrieben sind. Für Rohre mit größerem Durchmesser wird jedoch die in den Figuren 11 bis 16 dargestellte Vorrichtung bevorzugt. Im wesentlichen arbeitet

diese Vorrichtung nach demselben Prinzip und daher werden nur die Unterschiede in der Konstruktion ausführlich behandelt. Gleiche Bauteile haben die gleiche Bezugszahl, wie sie vorher verwendet wurde, außer wenn Unterschiede vorhanden sind. Diese Unterschiede sind durch einen Hochstrich gekennzeichnet, zum Beispiel 104'.

In Figur 11 ist ein Rohr 80' durch eine Elektrode 104' zu bearbeiten, welche eine vordere Führung 114' mit kerbverzahnten Führungsflächen 116' aufweist. Die Führung 114' ist aus Isoliermaterial hergestellt und mit einer Schraube 117 mit der Elektrode 104' verschraubt. Die Elektrode 104' selbst ist mit einem Zwischenblock 105 verschraubt, der an das Ende der Elektrodenstange 92' geschraubt ist. Der Bund 134' ist hinter der rückseitigen Stirnfläche 132' der Elektrode 104' angebracht und befestigt folglich die hintere Führung 136'. Die Isolierung 138' ist um die Stange 92' herum angeordnet. Wegen der größeren Abmessungen ist die Differenz von Elektrodenarbeitsfläche und Querschnittsfläche der Stange 92' so, daß nur eine Elektrodenstange 92' erforderlich ist. Es wäre jedoch möglich, die Arbeitsfläche 124' der Elektrode 104 weiter zu neigen, so daß die Arbeitsfläche weiter vergrößert wird. In diesem Fall könnte eine Einzelstange 92' nicht ausreichend sein und eine Verlängerungsstange (nicht dargestellt), wie die Stange 92a in der Ausführung von Figur 6 vorher könnte erforderlich sein.

Sich den Figuren 12a und 12b zuwendend, ist die Elektrode 104' robuster als die vorher beschriebene, bei der die Finger 148 in der Ausführung der Figuren 6 bis 9 spitz und daher anfällig für eine mechanische Beschädigung sind, während die Finger 148' in der vorliegenden Ausführung eine radiale Tiefe aufweisen, um ihnen mechanische Festigkeit zu verleihen. Das erfordert jedoch die Verwendung einer Maske 149 (siehe Figur 14a), die Zähne 147 hat, die sich radial nach außen erstrecken und die Schlitze 145 neben benachbarten Fingern 148' füllen. Ein Zahn 147 ist sowohl in den Figuren 12a als auch 12b dargestellt. In Figur 12b ist ein Abschnitt 115 der vorderen Führung 114'

dargestellt, der an die vordere Stirnfläche 105 der Zähne 148' anstößt. Somit ist es nur noch die geneigte Oberfläche 124' der Elektrode 104', welche eine Oberflächenbearbeitung bewirkt. Die Elektrode 104' hat ebenfalls einen Dimensionierungsbereich 130'.  
5

Figuren 13a und 13b zeigen die vordere Führung, welche Auswölbungen 116' und Sektorräume 122' für das Fließen von Elektrolyt hat. Figur 15 zeigt den Bund 134'.

10 Wegen der größeren Abmessungen der Elektrodenstange 92' beträgt die Strombelastbarkeit der Elektrode, wenn sie einen Durchmesser von 10-15 cm hat, etwa 8000 Ampere. Demgemäß ist ein Stromanschlußblock 96' (siehe Fig. 16a und 16b) durch einen Ring von Schrauben 97 mit der Elektrodenstange 92' verschraubt. Es  
15 sind sechs feste Anschlußklemmen 95 gezeigt, die an den Block 96' geschraubt sind und durch die der Elektrode 92' elektrischer Strom zugeführt wird. In Figur 16a ist auch die Stopfbuchse 166' mit ihrer Öffnung 168' gezeigt, durch die sich die Stange erstreckt. Wegen der Masse der Anordnung ist der Anschlußblock 96'  
20 auf einer Rolle 93 gelagert, die von einer Lagerfläche 91 abgestützt wird.

Wie bei der vorherigen Ausführung ist die Strömungsrichtung des Elektrolyten in der Ausführung von Figur 11 die Richtung des Pfeils X in Figur 11. Der Grund für diese Strömungsrichtung ist sowohl bei der vorliegenden Ausführung als auch bei der Ausführung von Figur 6 der, daß der saubere Elektrolyt den Raum 140 zwischen der Endrippe 130' und dem Endprofil 102a der Endbohrung des Röhres 80 ausfüllt. Das sichert die genaueste Oberflächen-  
30 bearbeitung und Übereinstimmung mit dem Profil der Elektrode.

Wie vorher erwähnt, ist die Stromdichte einer der bestimmenden Faktoren der Ziehgeschwindigkeit der Elektrode durch die Bohrung des Röhres und sie sollte daher so groß wie möglich  
35 sein, um die Ziehgeschwindigkeit so viel wie möglich zu erhöhen. Eine Stromdichte zwischen etwa 30 und 70 Ampere/cm<sup>2</sup> über die Zielfläche ist gegenwärtig realisierbar.

Der Elektrolyt kann eine wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes sein, wie zum Beispiel Nitrat-, Chlor- oder Bromidsalze von Natrium oder Kalium und möglicherweise Mischungen davon. Ein bevorzugter Elektrolyt ist Natriumnitratlösung mit einer spezifischen Dichte von etwa 1,18 und einem pH-Wert zwischen etwa 8,5 und 9,5. Solche alkalischen Lösungen haben den Vorteil, daß Metalle aus der Lösung als Hydroxidsalze fast unmittelbar nach ihrem Bearbeiten (Ablösen von der Rohroberfläche) abgeschieden werden, so daß der Elektrolyt nach Verwendung leicht gefiltert und wiederverwendet werden kann.

Die Betriebstemperatur des Elektrolyten liegt vorzugsweise zwischen 38 und 42°C. Das setzt eine Erwärmungseinrichtung voraus, um den Elektrolyten während eines Anfangsarbeitsganges zu erwärmen, und eine Kühlleinrichtung, um den Elektrolyten abzukühlen, wenn die Bearbeitung forschreitet und durch das Durchfließen des Stromes Wärme erzeugt wird. Es setzt auch eine Überwachung der Temperatur des Elektrolyten voraus, um ihn in seinem Vorzugs-Temperaturbereich zu halten. In den Zeichnungen ist keine solcher Temperatur-Regeleinrichtungen dargestellt.

Ein alternativer Elektrolyt ist Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Es kann zum Beispiel Salpetersäure mit einer Konzentration von etwa 200 bis 250 g/l bei zwischen 20 und 30°C verwendet werden oder Schwefelsäure bei einer Konzentration von etwa 180 bis 240 g/l bei einer Temperatur von etwa 30 bis 35°C. Mineralsäure-Elektrolyte haben den Nachteil, daß periodisch eine Stromumkehr erforderlich ist, um eine Metallablagerung auf der Elektrode zu begrenzen.

30

Andere Elektrolyten liegen im Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung, wie es einem Fachmann verständlich ist.

0980 729

21.00.01

- 31 -

Patentansprüche

1. Schleudergußrohr (80) mit einer kriechfesten Legierung, wobei die Legierung entweder

a) die nachfolgenden Bestandteile mit den angegebenen Verhältnissen enthält, wobei der verbleibende Rest Eisen ist:

Element	Gewichtsprozent
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
Nickel	20 - 45
Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

oder

b) einen mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von mehr als 6 Mpa bei 1.000° C und vorzugsweise von mehr als 10 Mpa hat, und wobei das Rohr ein inneres Profil hat, das nicht kreisförmig ist, so daß, im Querschnitt, die Länge des inneren Profils zumindest 10 % länger ist als der Umfang des kleinsten Kreises, der das gesamte Profil umschließt.

2. Rohr nach Anspruch 1, wobei das Profil symmetrisch ist, vorzugsweise im wesentlichen sinusförmig.

3. Rohr nach Anspruch 2, wobei das sinusförmige Profil eine Teilung hat, die dem Umfang des kleinsten Kreises dividiert durch die Anzahl von Hochpunkten des Profils entspricht, wobei das Verhältnis der Teilung zur Amplitude des sinusförmigen Profils zwischen 2 und 4 liegt und vorzugsweise etwa 3 ist.
4. Rohr nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Rohr entlang seines Querschnitts eine Gußkorn-ähnliche Struktur hat.
5. Rohr nach Anspruch 4, wobei die Makro-Struktur des Rohres entlang seines gesamten Querschnitts radial gerichtete Stengelkörper hat oder wobei die Makro-Struktur des Rohres radial gerichtete Stengelkörper in einer Außenschicht (60) und gleichgerichtete Körner in einer Innenschicht (62) hat, wobei der kleinste Kreis in der Innenschicht liegt.
6. Pyrolyse- oder Reformier-Ofen mit Rohren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren zum Herstellen von einem Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verfahren das Schleudergießen des Rohres (80) mit einem Anfangsprofil (102) umfaßt, und außerdem die Schritte umfaßt:

Entlangziehen einer Elektrode (104) von einem ersten Ende des Rohres zu dem zweiten Ende davon, wobei die Elektrode ein äußeres Profil (126, 128) hat, das einem gewünschten Endprofil (102a) entspricht, das das innere Profil des Rohres beinhaltet;

Anlegen einer Potentialdifferenz über einen Spalt (140) zwischen einem Zielgebiet des Rohres und der Elektrode, so daß elektrischer Strom zwischen dem Rohr und der Elektrode strömt;

21.00.01

- 33 -

Durchleiten von Elektrolyt entlang des Rohres, um zu ermöglichen, daß der Strom strömt, so daß sich das Metall von der Oberfläche des Zielgebietes des Rohres ablöst und in dem Elektrolyt in Lösung geht; und

Beibehalten der Ziehgeschwindigkeit der Elektrode entlang des Rohres, so daß der Spalt im wesentlichen konstant bleibt.

8. Verfahren nach Anspruch 7:

wobei der Strom über dem Zielgebiet eine Dichte von zwischen 20 und 80 A/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise zwischen 30 und 70 A/cm<sup>2</sup>, noch bevorzugter etwa 50 A/cm<sup>2</sup> hat; und/oder

wobei die Ziehgeschwindigkeit zwischen 2 und 20 mm pro Minute, vorzugsweise zwischen 5 und 7 mm pro Minute beträgt; und/oder

wobei der Spalt zwischen 0,2 und 0,7 mm, vorzugsweise etwa 0,5 mm beträgt; und/oder

wobei das Rohr ein vorzugsweise kreisförmiges Anfangsprofil mit einem maximalen Durchmesser hat, der kleiner ist als der Durchmesser eines größten Kreises, der in der Lage ist, in das Endprofil zu passen; und/oder

wobei die Elektrode bezüglich der Ziehrichtung geneigt ist, so daß das Zielgebiet des Rohres größer wird; und/oder

a) wobei der Elektrolyt eine wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes enthält, wobei das Salz vorzugsweise von einem oder mehreren aus der Gruppe ausgewählt ist, die Nitrat, Chlor und Bromid von Natrium oder Kalium enthält, vorzugsweise Natriumnitrat, und vorzugsweise bei einer Temperatur von zwischen 35 und 45° C, vorzugsweise zwischen 38 und 42° C, und/oder bei einer relativen Dichte zwischen

1,1 und 1,25, vorzugsweise etwa 1,18, und/oder bei einem pH-Wert von zwischen 8 und 10 gehalten wird, vorzugsweise zwischen 8,5 und 9,5; oder

b) wobei der Elektrolyt eine Mineralsäure enthält, vorzugsweise Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.

9. Elektrochemische Bearbeitungsvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Vorrichtung aufweist:

Anfangs- und End-Halteeinrichtungen (82, 84), um ein zu bearbeitendes Rohr (80) zu halten, die jeweils dazu ausgestaltet sind, um ein Ende des Rohres abzudichten und um ein Ende des Rohres mit Elektrolyt zu befüllen, wobei der Elektrolyt bei Betrieb durch das andere Ende ausgegeben wird;

eine Elektrode (104), die ein Profil (126, 128) hat, das dem Endprofil (102a) entspricht, und an dem Ende von einer isolierten Leiterstange (92) angebracht ist, die sich abgedichtet durch eine Öffnung (94) in einer (82) der Halteeinrichtungen erstreckt;

Stromanschlußeinrichtungen (90, 96), um zwischen dem Rohr und der Elektrode eine elektrische Spannung anzulegen;

eine Zieheinrichtung (98), die funktional mit dem anderen Ende der Stange (92) verbunden ist, um die Elektrode in der Bohrung des Rohres zu verschieben, um das Endprofil in dem Rohr auszubilden, wenn Strom zwischen einem Zielgebiet des Rohres und der Elektrode strömt und sich Metall von dem Rohr ablöst, um in dem Elektrolyt in Lösung zu gehen;

wobei die Stange lang genug ist, daß sich die Elektrode innerhalb der Grenzen von jeder Halteeinrichtung befinden kann, ohne daß die Zieheinrichtung mit der anderen der Halteeinrichtungen in Kontakt kommt;

dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode bei Betrieb in der Ziehrichtung (x) der Elektrode ein vorderes Ende und ein hinteres Ende hat, wobei das hintere Ende einen Endabschnitt (130) mit konstantem Querschnitt hat, vorzugsweise weniger als 2 mm Länge, und wobei die Elektrode vom hinteren Ende zum vorderen Ende spitz zuläuft, wobei der Querschnitt des vorderen Endes einen Gesamtdurchmesser von nicht mehr als einem Minimaldurchmesser des Anfangsprofils des Rohres hat.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei das Endprofil nicht kreisförmig ist, so daß, im Querschnitt, die Länge des Endprofils zumindest 10 % länger als der Umfang des kleinsten Kreises ist, der das gesamte Endprofil umschließt.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei das Endprofil im wesentlichen sinusförmig ist, mit Hochpunkten (126) und Tiefpunkten (128), wobei die Elektrode vorzugsweise an ihrem vorderen Ende Abschnitte (148) hat, die isoliert sind, so daß, bei Betrieb, im Gebiet der Abschnitte kein Material von der Rohr-Bohrung von den Hochpunkten (126) des Endprofils entfernt wird, und vorzugsweise in Richtung des hinteren Endes (130) davon nicht isolierte Abschnitte hat, so daß, bei Betrieb, um den gesamten Umfang der Rohr-Bohrung Material entfernt wird.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Elektrode eine vordere Führung (114) und eine hintere Führung (136) hat, wobei die vordere Führung einen Querschnitt hat, der dem Anfangsprofil des Rohres entspricht, und die hintere Führung ein Profil hat, das dem Endprofil des Rohres entspricht, wobei eine Durchlaßeinrichtung (122, 140; 56b) vorgesehen ist, um das Durchfließen von Elektrolyt entlang des Rohres an der Elektrode vorbei zu ermöglichen.
13. Vorrichtung nach Ansprüchen 11 und 12, wobei die hintere Führung kreisförmig ist und dem Endprofil entspricht, indem sie ein enger Gleitsitz an den Hochpunkten (52b) des End-

profils ist, wobei die Durchlaßeinrichtung die Tiefpunkte (56b) des Endprofils beinhaltet.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Durchlaßeinrichtung die vordere Führung beinhaltet, die in ihrer Oberfläche Einschnitte (122) hat.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei sich die Stange durch die Anfangs-Halteeinrichtung erstreckt und wobei sich vorzugsweise eine isolierte Stangen-Verlängerung (92a) abgedichtet durch eine Öffnung in der End-Halteeinrichtung (84) erstreckt, wobei die Stangen-Verlängerung auch mit den Stromanschlußeinrichtungen und mit der Elektrode verbunden ist, wodurch möglich ist, daß der Elektrode mehr elektrische Leistung zugeführt wird.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, außerdem mit Elektrolyt, wobei der Elektrolyt eine wässrige Lösung von einem anorganischen Salz ist, wobei das Salz vorzugsweise von einem oder mehreren aus der Gruppe ausgewählt ist, die Nitrat, Chlor und Bromid von Natrium oder Kalium enthält, vorzugsweise Natriumnitrat, und, bei Betrieb, vorzugsweise bei einer Temperatur von zwischen 35 und 45° C, vorzugsweise zwischen 38 und 42° C, und/oder bei einer relativen Dichte zwischen 1,1 und 1,25, vorzugsweise etwa 1,18, und/oder bei einem pH-Wert von zwischen 8 und 10 gehalten wird, vorzugsweise zwischen 8,5 und 9,5.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, außerdem mit Elektrolyt, wobei das Elektrolyt eine Mineralsäure ist, vorzugsweise Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.
18. Verfahren zum Herstellen eines Pyrolyse- oder Reformier-Ofen-Rohrs, mit:
  - a) Bereitstellen einer geschmolzenen kriechfesten Legierung, wobei die Legierung entweder

21.00.01

- 37 -

i) die nachfolgenden Bestandteile mit den angegebenen Verhältnissen enthält, wobei der verbleibende Rest Eisen ist:

Element	Gewichtsprozent
Kohlenstoff	0,1 - 0,5
Chrom	20 - 35
Nickel	20 - 45
Niob	0 - 2
Silizium	0 - 2
Wolfram	0 - 5
Zusätze	0 - 1

oder;

ii) einen mittleren 100.000 Stunden Zeitstandbruch-Wert von mehr als 6 Mpa bei 1.000° C und vorzugsweise mehr als 10 Mpa hat,

b) Gießen der Legierung in einer rotierenden rohrförmigen Gußform, um einen rohrförmigen Rohling zu formen, der eine mittlere Bohrung hat; und

c) elektrochemisches Ausbilden eines nicht kreisförmigen Profils innerhalb der Bohrung durch Entlangziehen einer entsprechend geformten Elektrode in dem Rohr während gleichzeitig Elektrolyt entlang des Rohres fließt und zwischen dem Rohr und der Elektrode Strom strömt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei vor Schritt c) der Rohling zu einer kreisförmigen Bohrung mit vorbestimmtem Radius ausgebohrt wird.

21.03.01

1/20

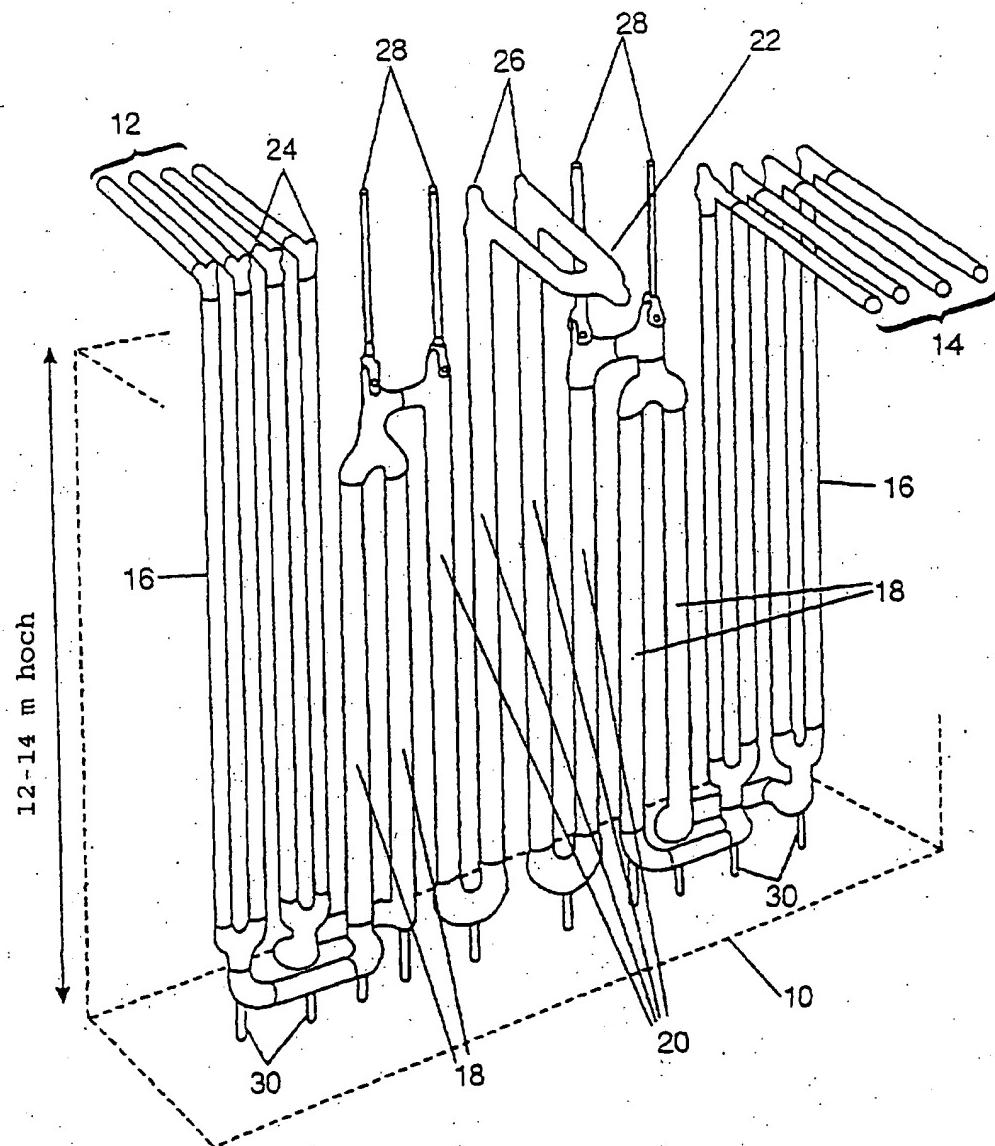


Fig. 1

21.00.01

2/20

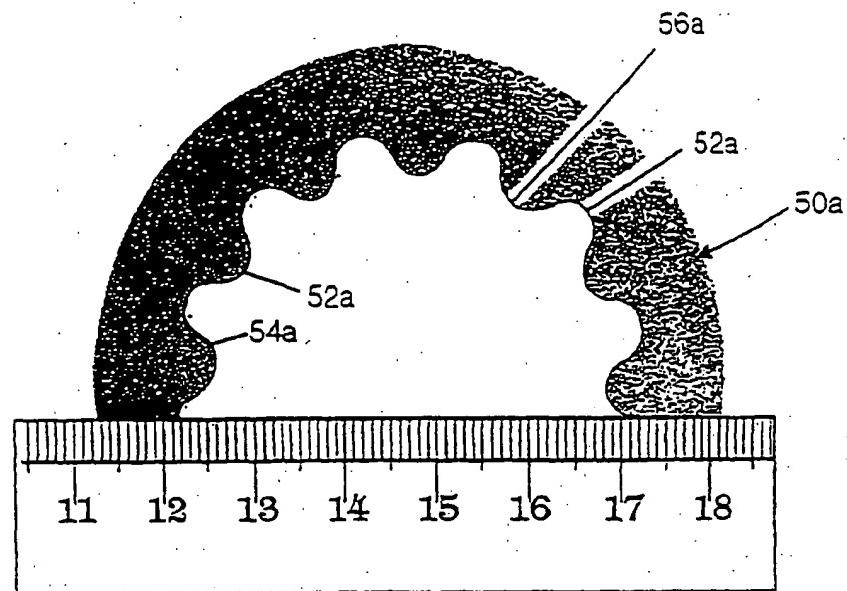


Fig. 2a

(Stand der Technik)

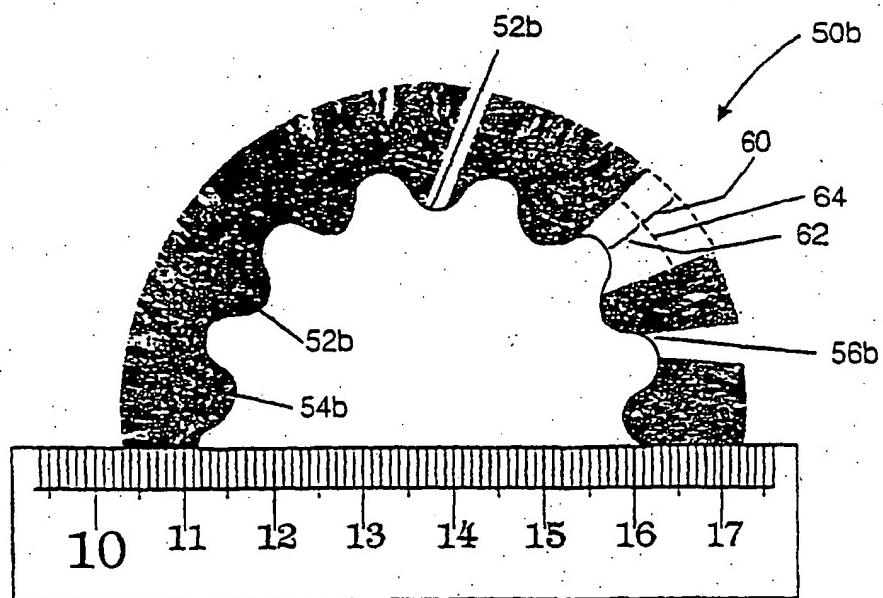


Fig. 3a

3/20

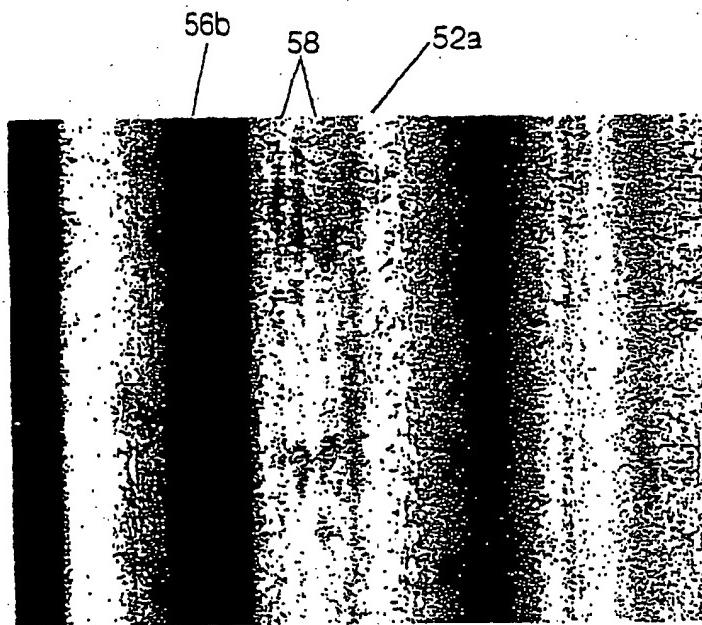


Fig. 2b

(Stand der Technik)

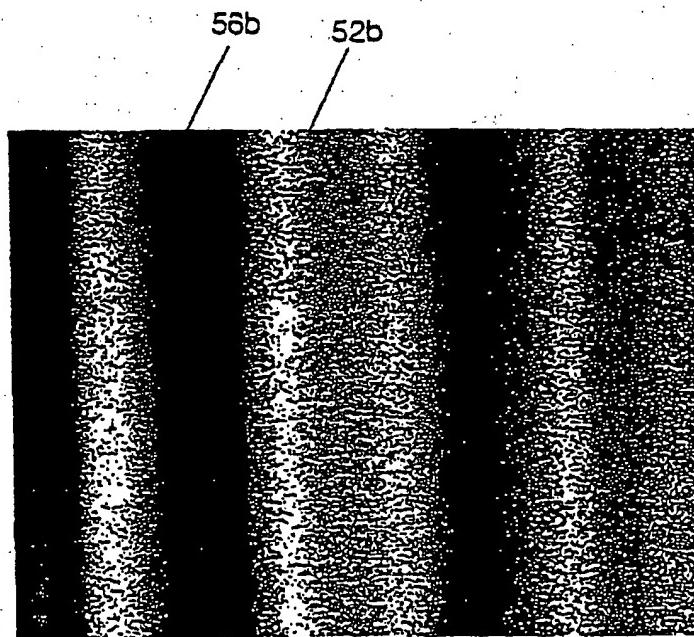


Fig. 3b

21.08.01

4/20

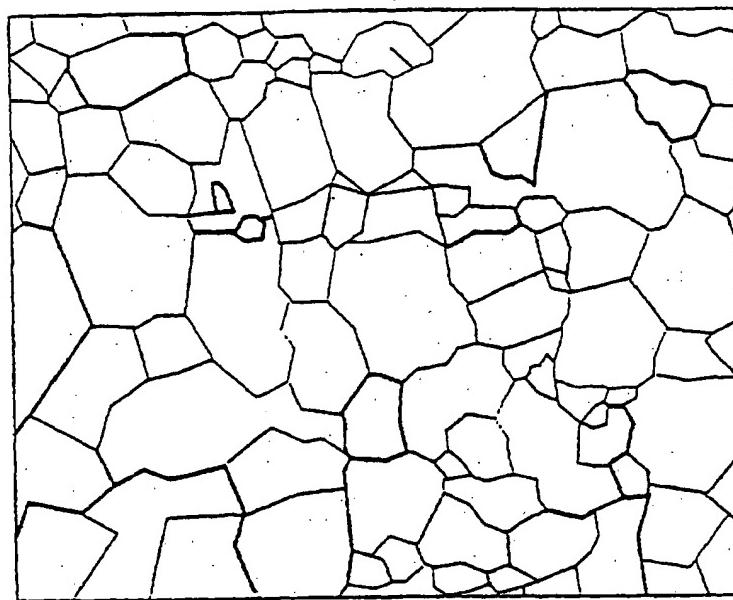


Fig. 2c  
(Stand der Technik)

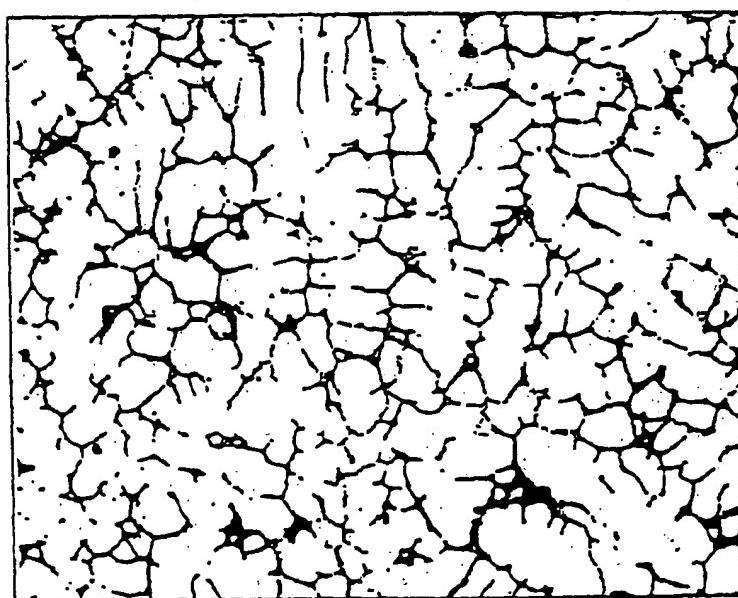


Fig. 3c

21.07.01

5/20

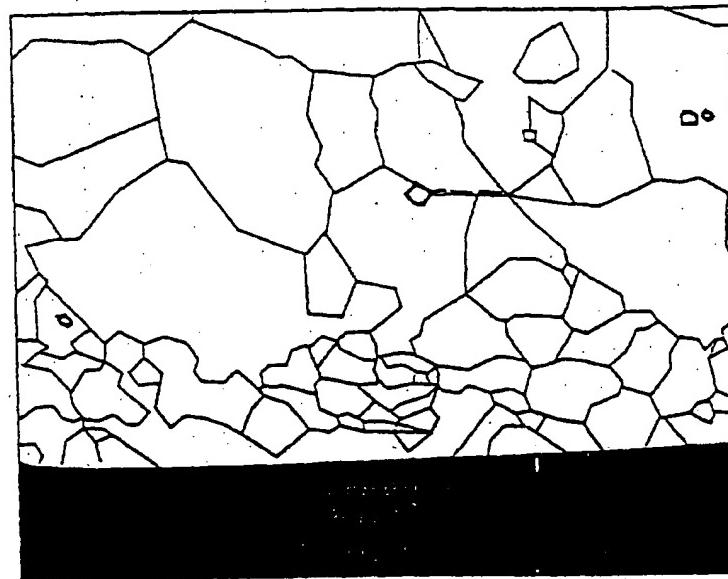


Fig. 2d

(Stand der Technik)

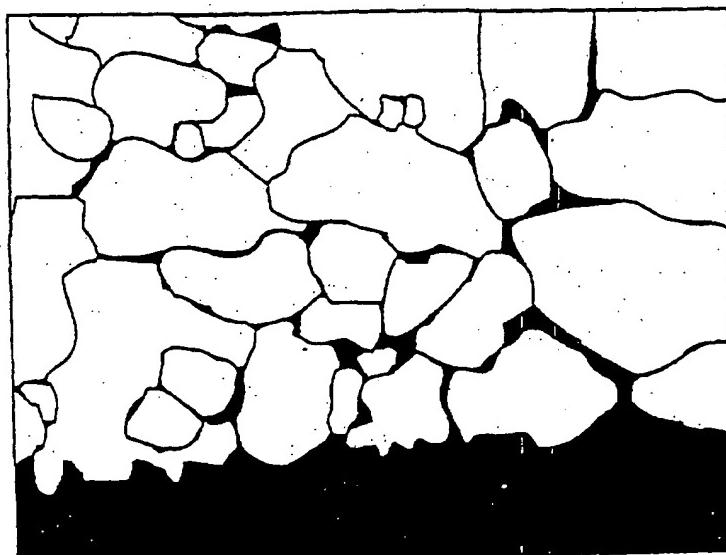


Fig. 3d

21.0.01

6/20

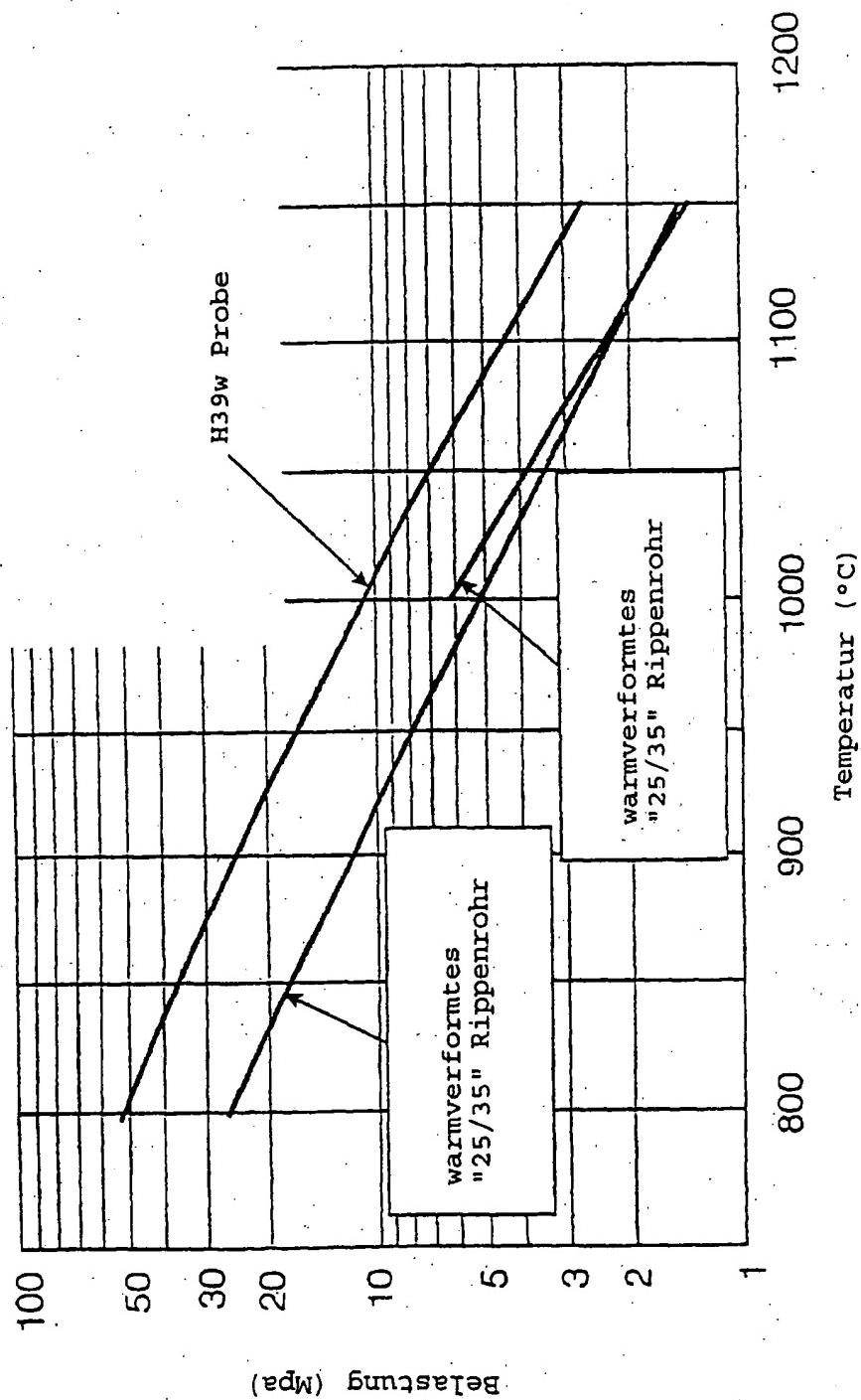


Fig. 4

7/20

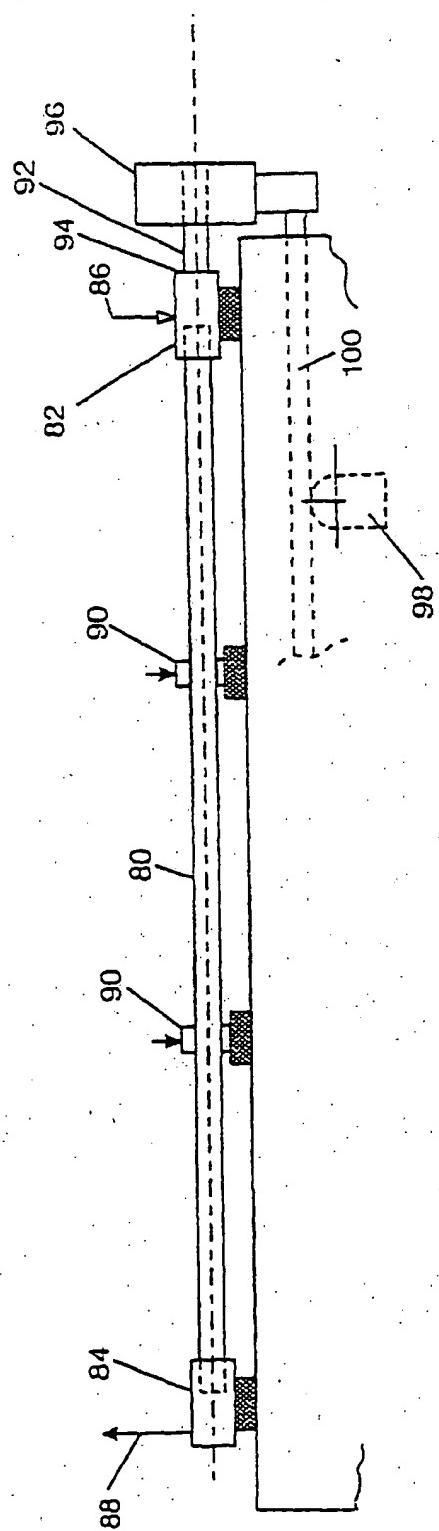


Fig. 5

8/20

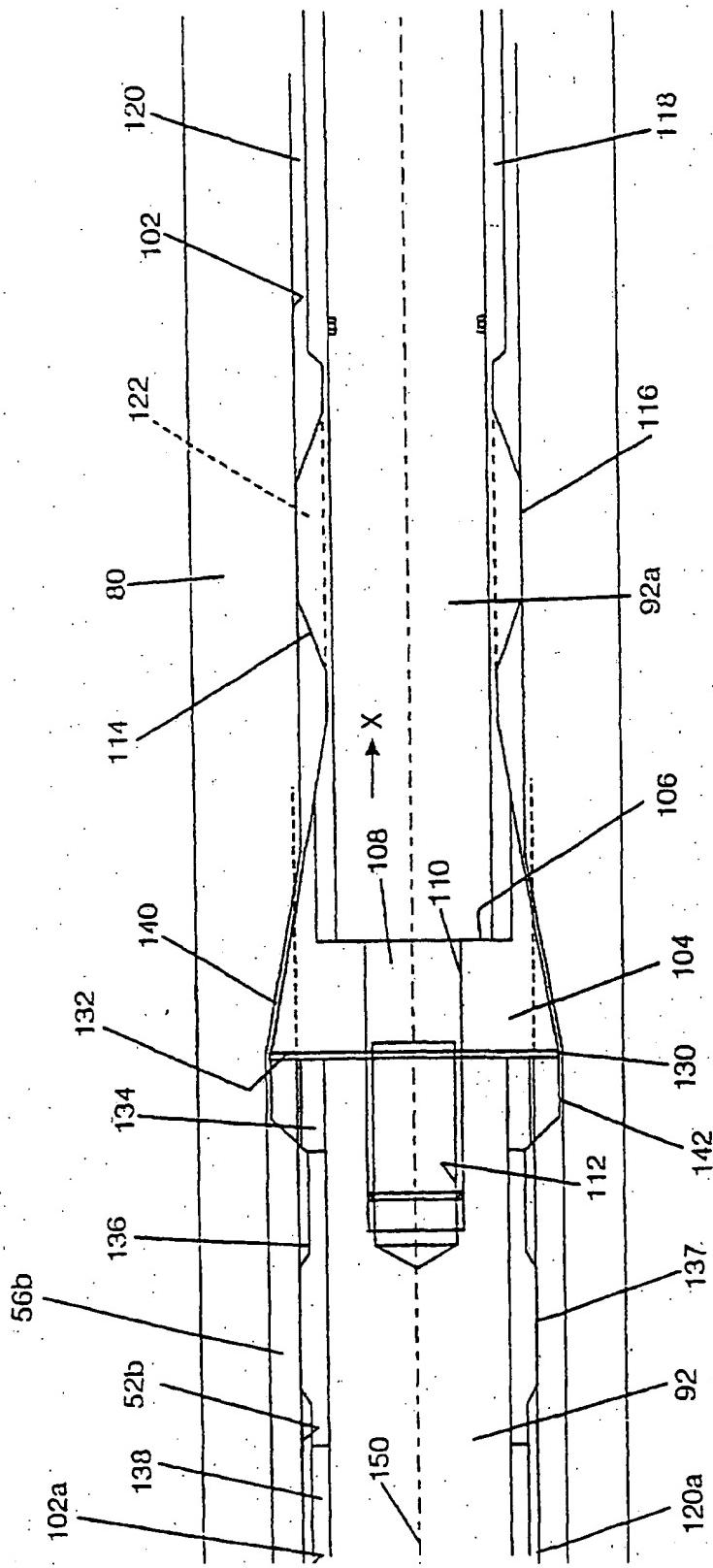


Fig. 6

9/20

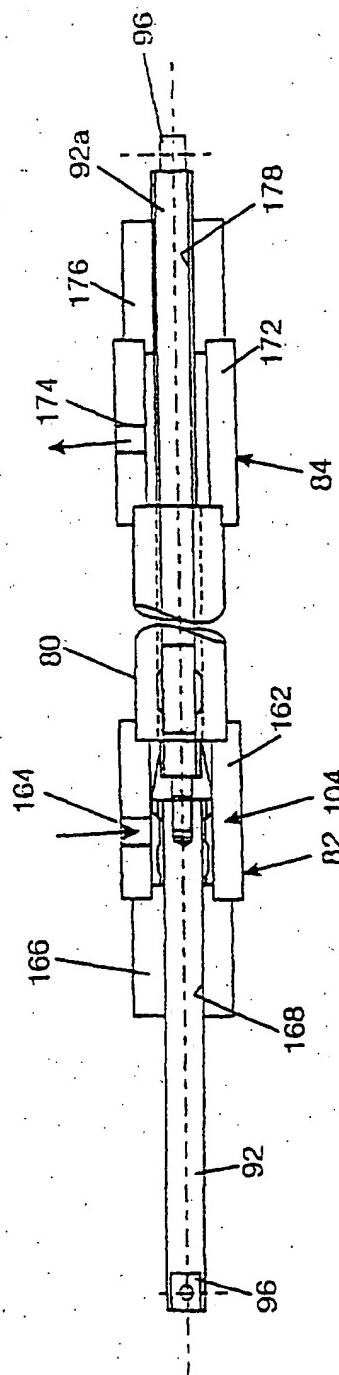


Fig. 7a

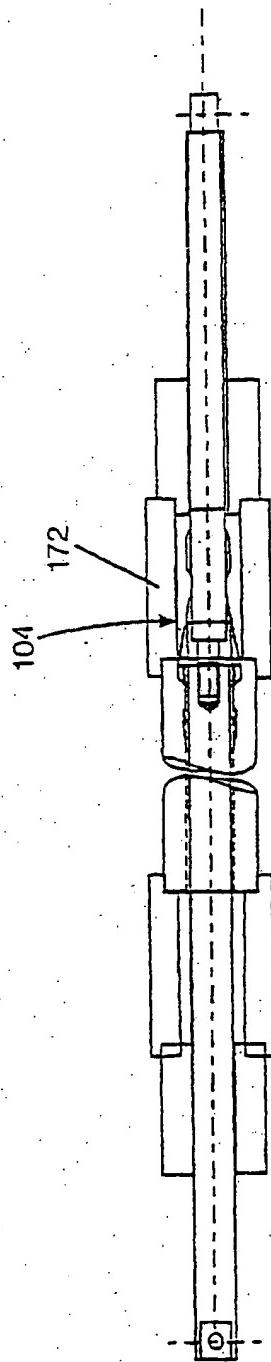


Fig. 7b

21.03.00

10/20

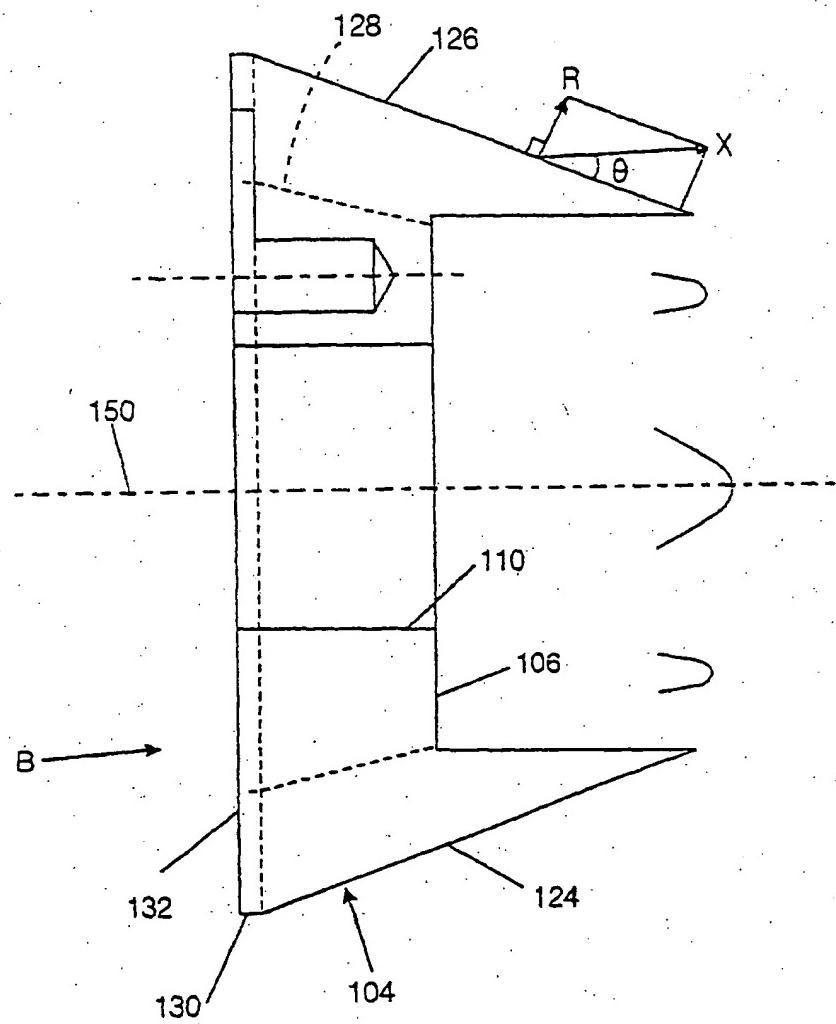


Fig. 8a

21.03.05

11/20

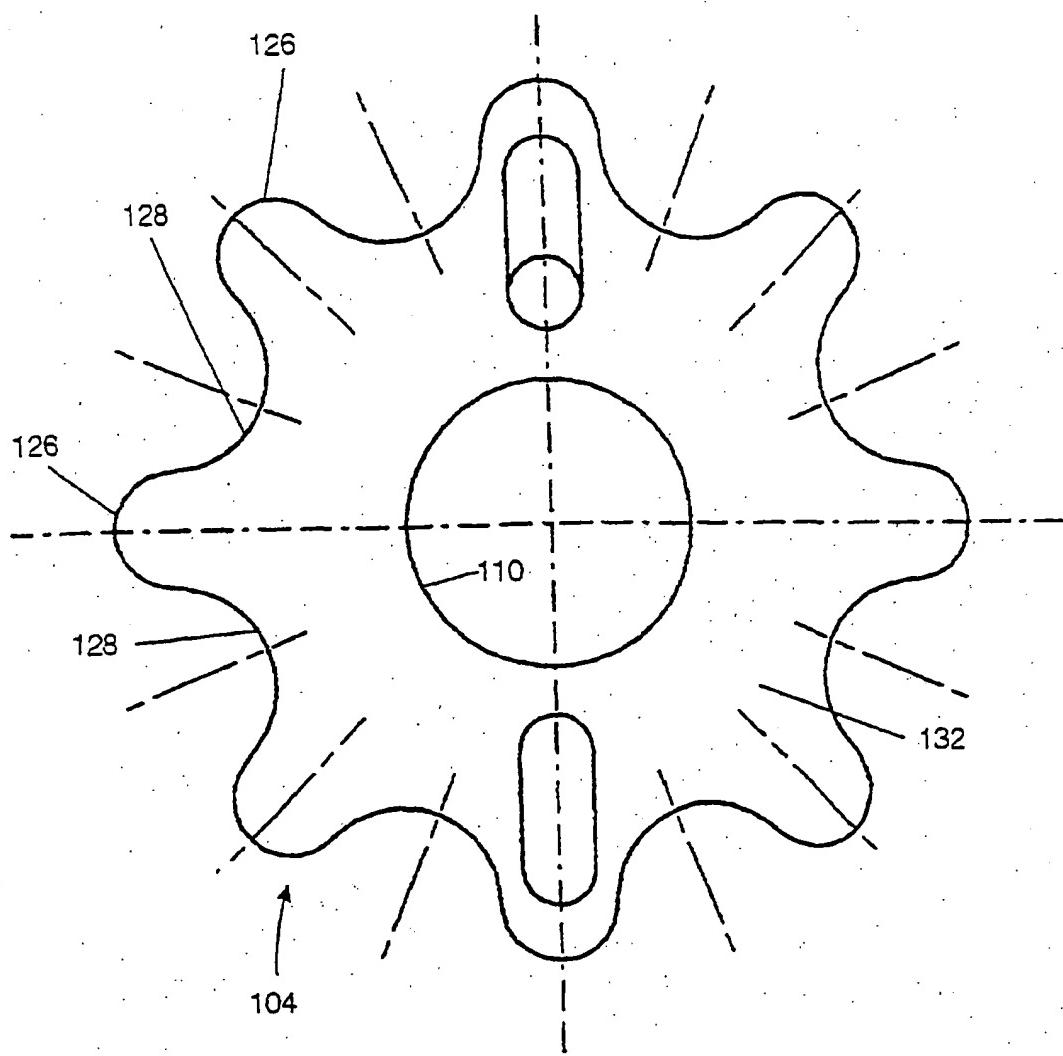


Fig. 8b

21.03.00

12/20

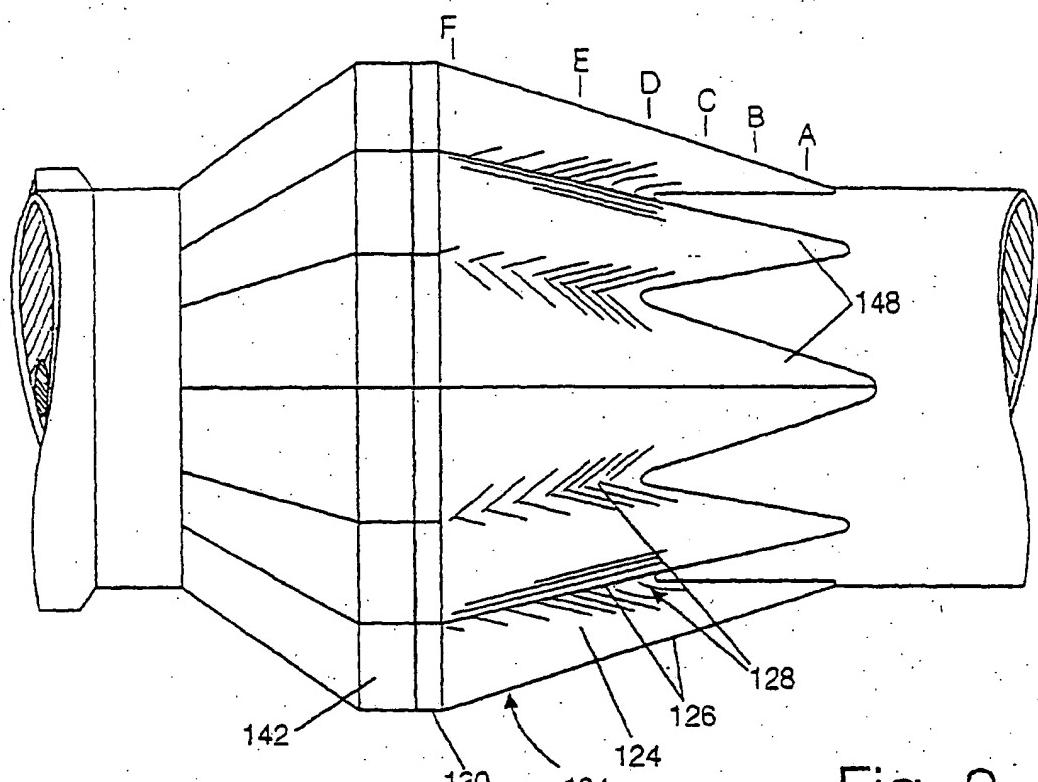


Fig. 9

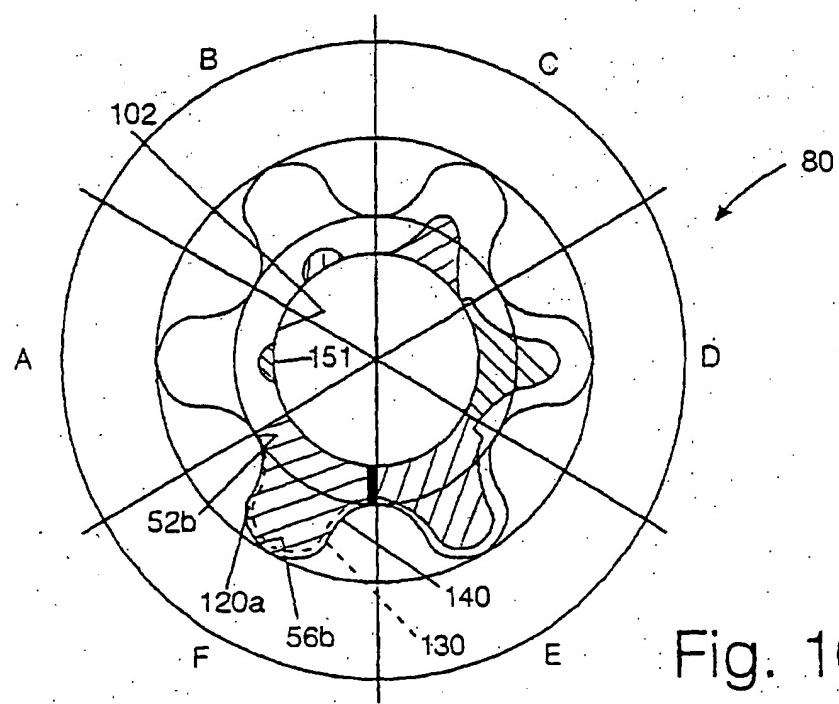


Fig. 10

21.03.0

13/20

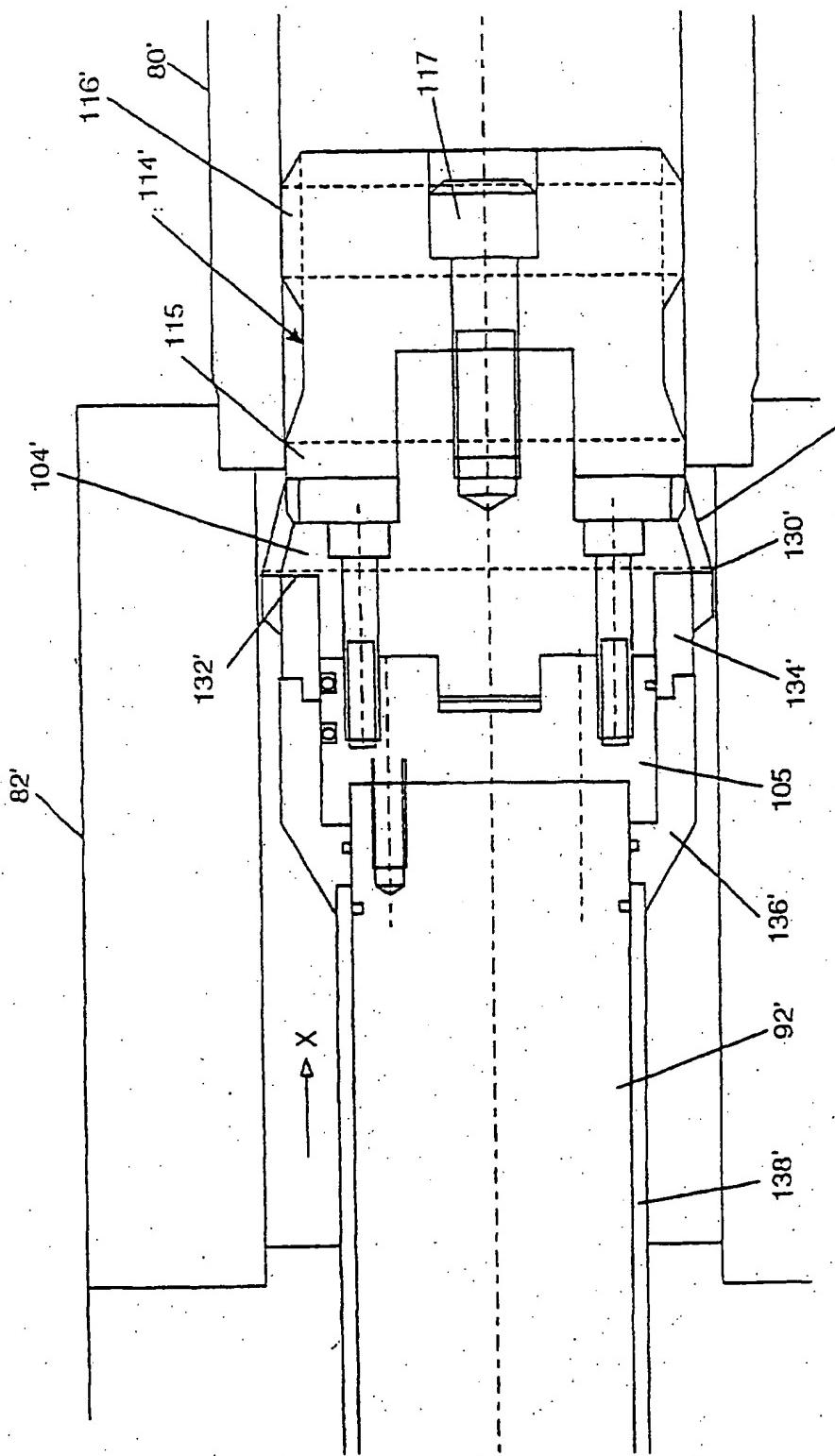


Fig. 11

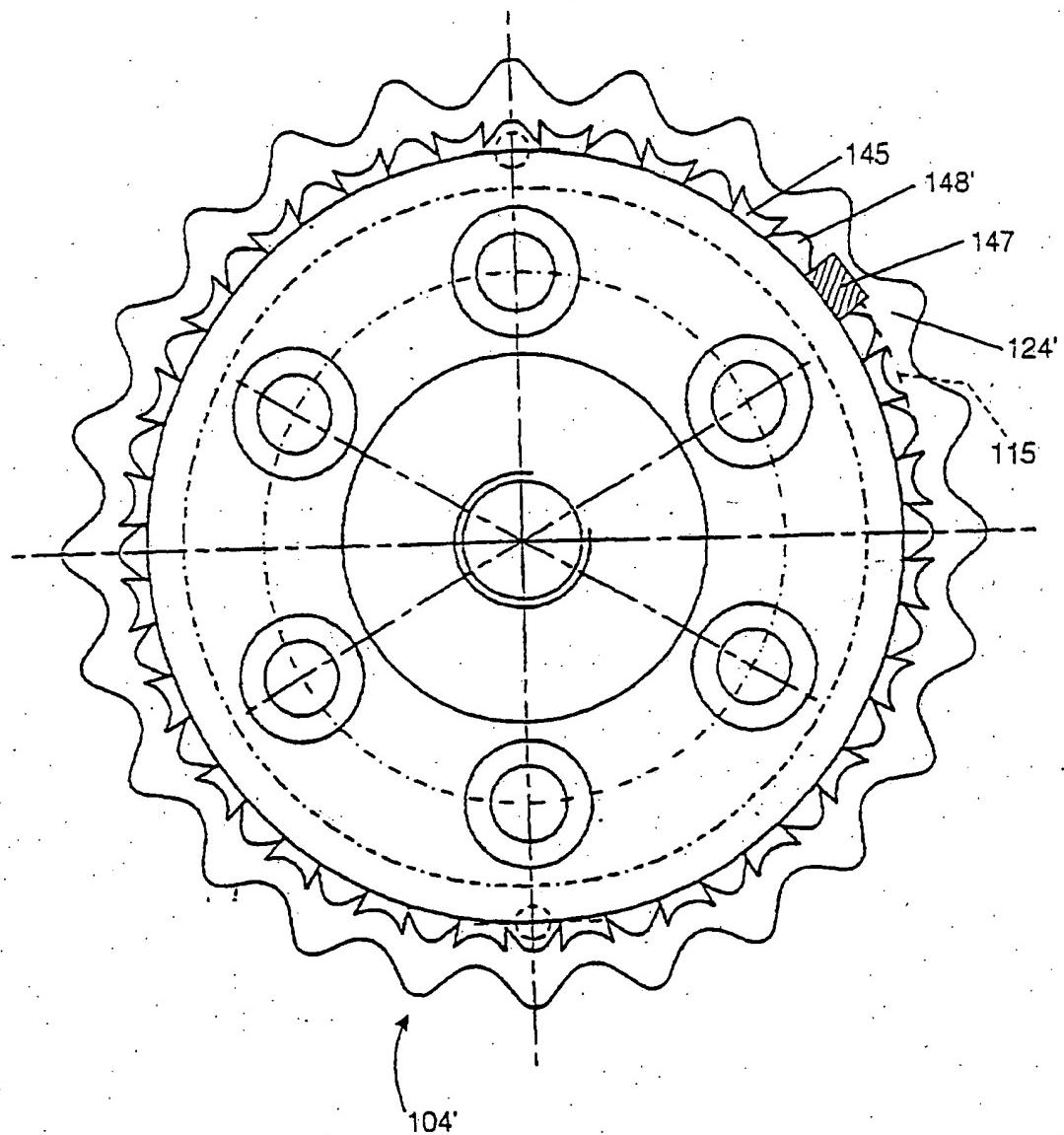


Fig. 12a

15/20

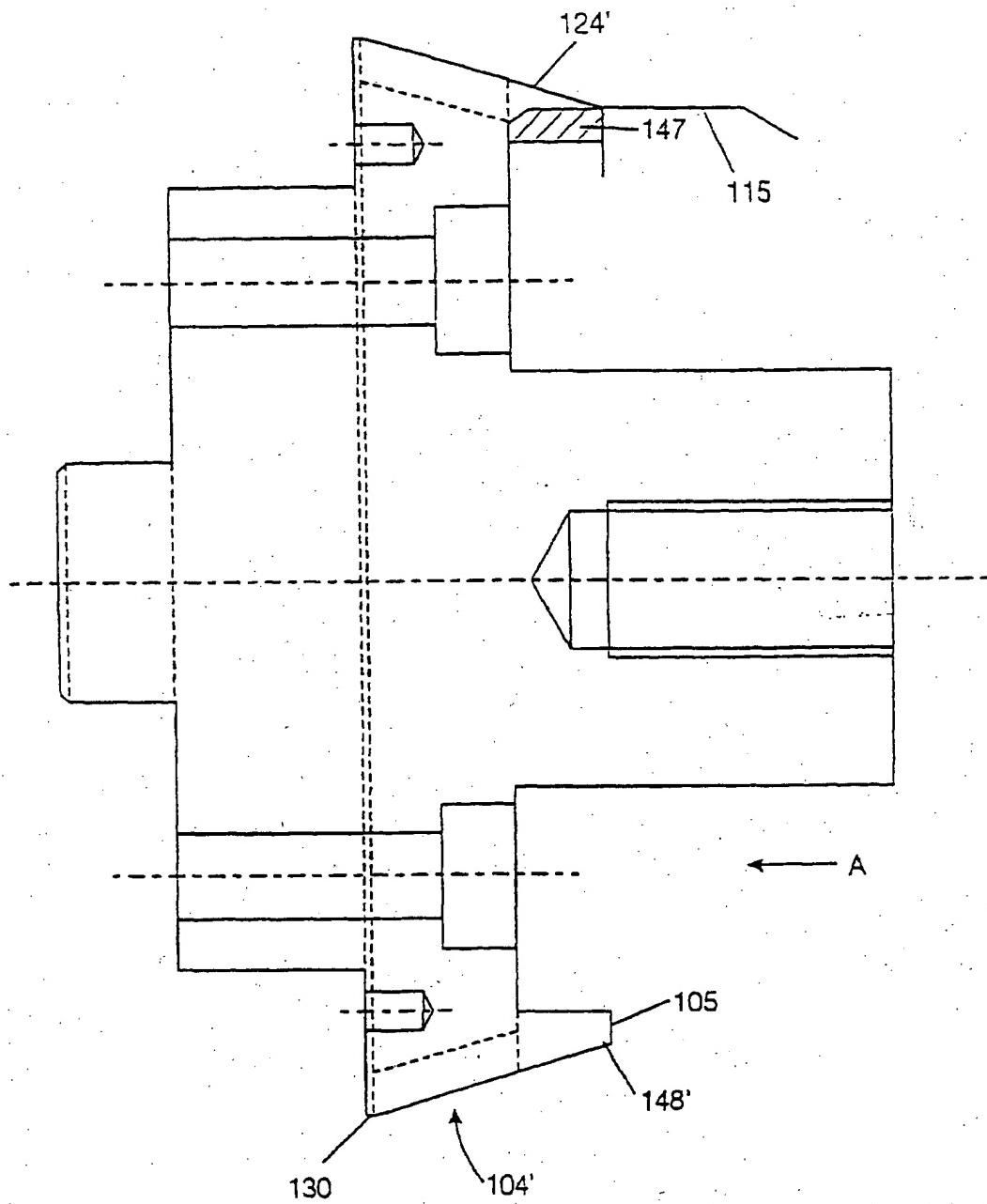


Fig. 12b

21.03.00

16/20

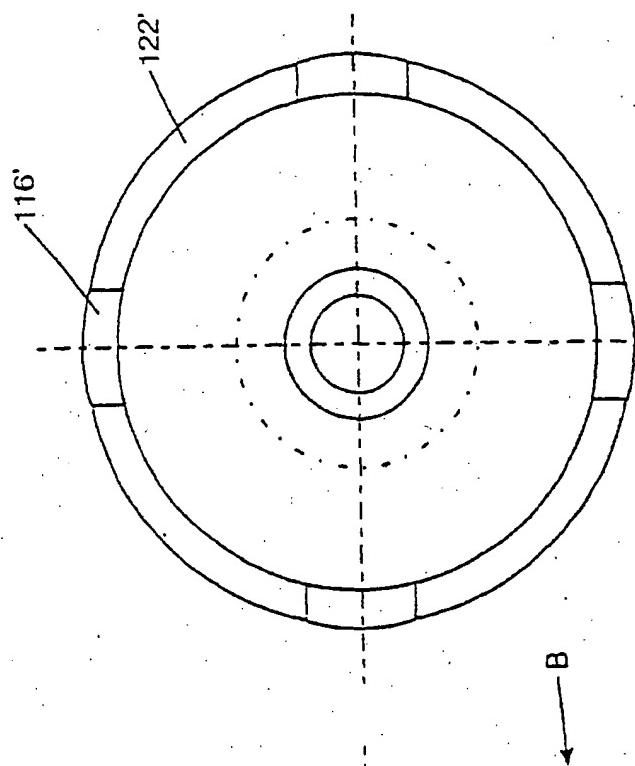


Fig. 13b

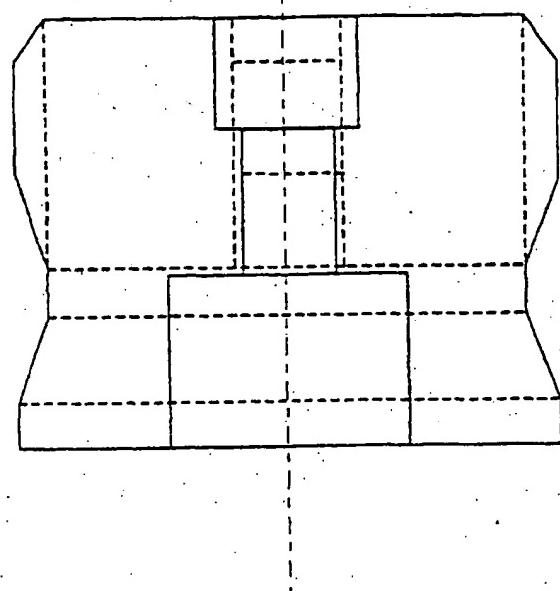


Fig. 13a

21.03.01

17/20

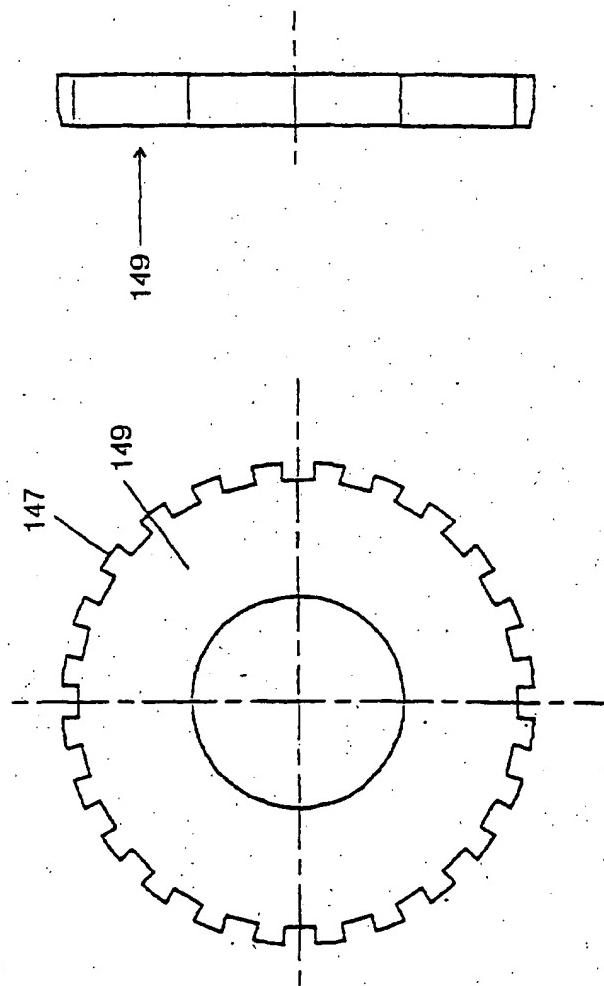


Fig. 14a

Fig. 14b

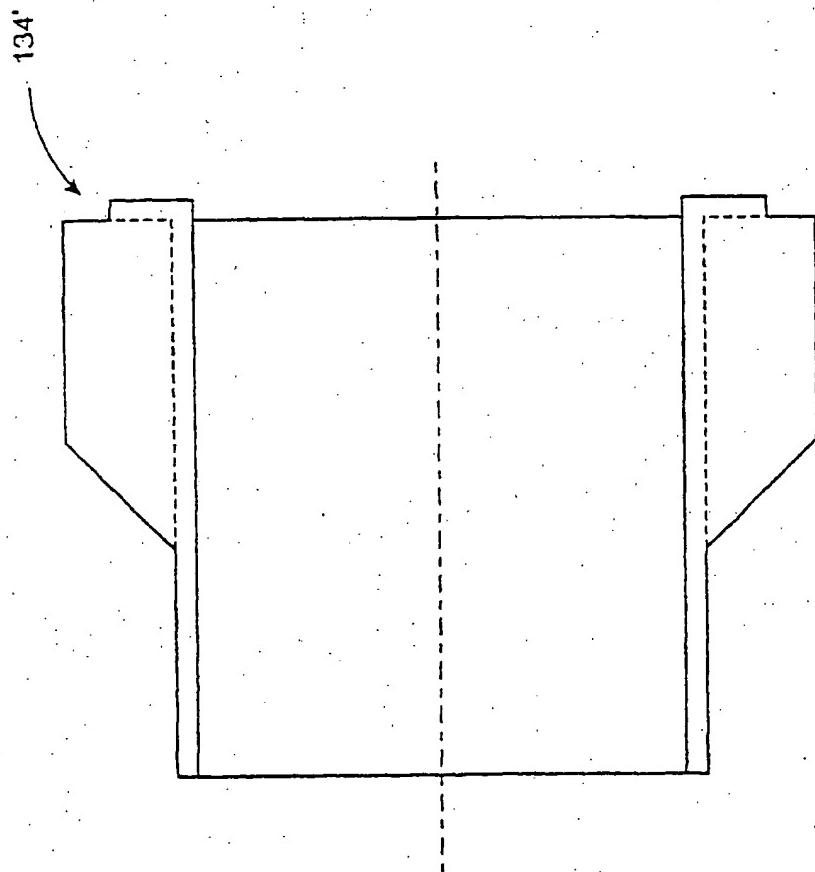


Fig. 15

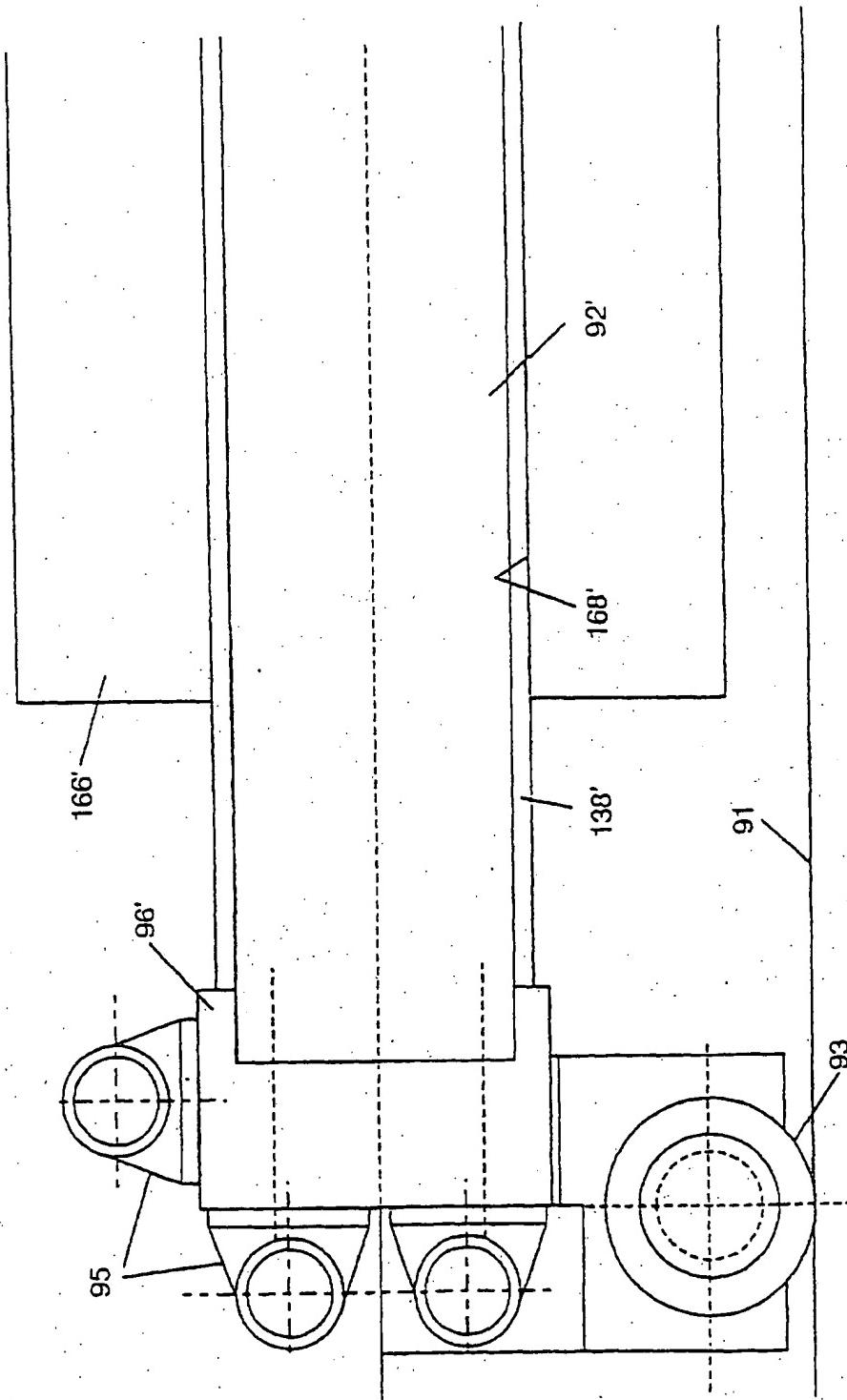


Fig. 16a

21.03.00

20/20

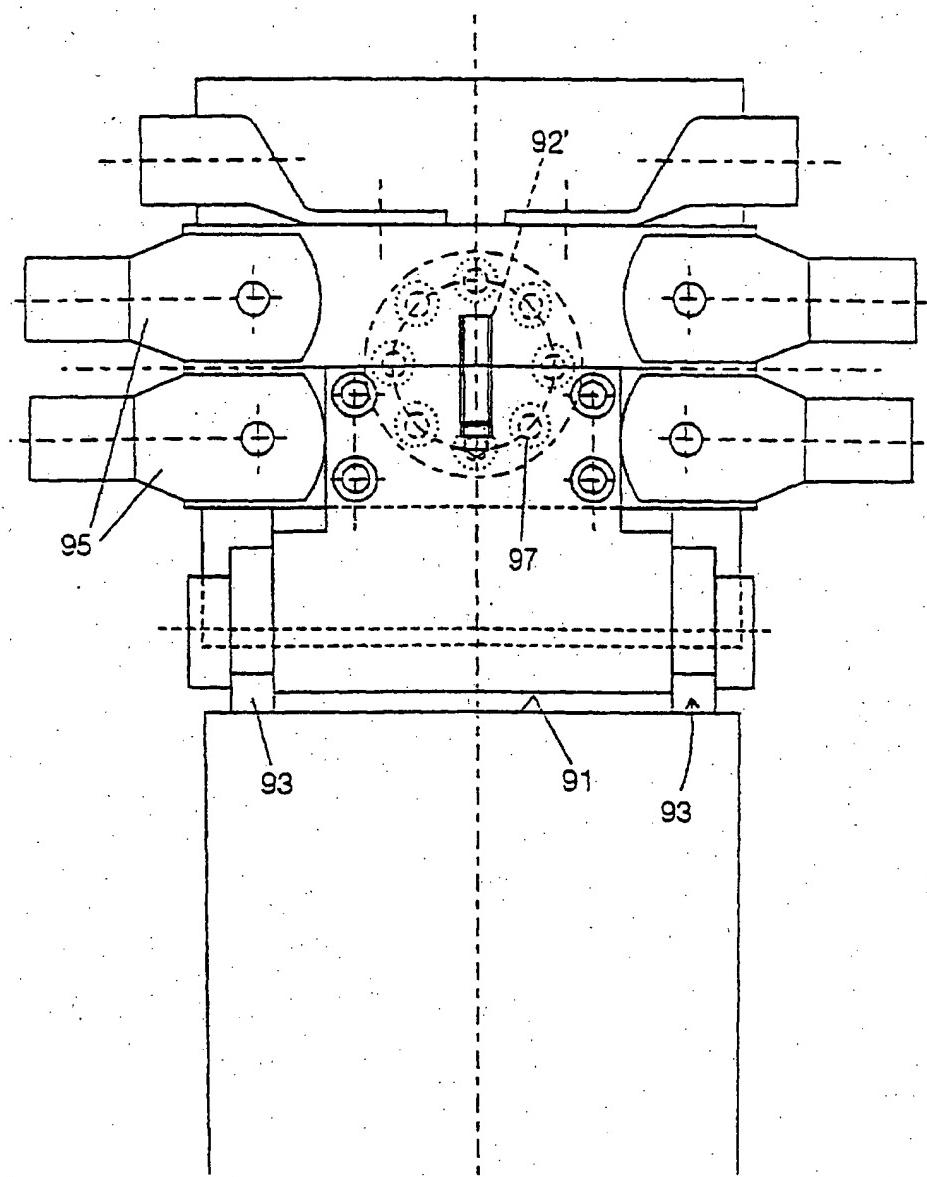


Fig. 16b

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**